THE FIELD MUSEUM LIBRARY
3 5711 00072 7066

FIELD COLUMBIAN MUSEUM

LIBRARY.

Chicago.

FROM.....

.....

CLASS..... BOOK.....

Digitized by the Internet Archive
in 2017 with funding from
BHL-SIL-FEDLINK

https://archive.org/details/verslagvandegewo111902_11

Koninklijke Akademie van Wetenschappen
te Amsterdam.

VERSLAG

VAN DE

GEWONE VERGADERINGEN

DER

WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van 31 Mei 1902 tot 24 April 1903.

DEEL XI

AMSTERDAM
JOHANNES MÜLLER.
Juni 1903.

Q
J7
A32w

Koninklijke Akademie van Wetenschappen
te Amsterdam.

VERSLAG

VAN DE

GEWONE VERGADERINGEN

DER

WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van 31 Mei 1902 tot 29 November 1902.

DEEL XI

(1ste GEDEELTE)

27169

AMSTERDAM
JOHANNES MÜLLER.
December 1902.

INHOUD.

				Blz.
Verslag Vergadering	31 Mei	1902	. . . . .	1
» »	28 Juni	»	. . . . .	111
» »	27 September	»	. . . . .	271
» »	25 October	»	. . . . .	371
» »	29 November	»	. . . . .	415

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 31 Mei 1902.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 2.

In memoriam V. A. JULIUS, p 3.

P. ZEEMAN: „Waarnemingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in een absorptieband," p. 6. (Met één plaat).

G. VAN DIESEN: over het „Amsterdamsche Peil," p. 12.

W. H. KEESOM: „Reductie van waarnemingsvergelijkingen, die meer dan één gemeten grootheid bevatten." (Aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES). p. 14.

E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN: „Over de periodiciteit met het jaargetijde in de gangen van het hoofduurwerk der sterrenwacht te Leiden, Hohwü N°. 17" (1ste gedeelte). p. 19.

EUG. DUBOIS: „De geologische samenstelling en de wijze van ontstaan van den Hondsrug in Drenthe." (Aangeboden door den Heer MARTIN). p. 43.

H. M. KNIPSCHEER: „Intramoleculaire atoomverschuiving bij azoxybenzolen." (Aangeboden door den Heer LOBRY DE BRUYN). p. 50.

P. H. SCHOUTE: „Over het verband tusschen de standvlakken van twee door één punt gaande ruimten R_n en ineidente ruimtestelsels." p. 52.

J. W. LANGELAAN: „Het entropieprincipe in de Physiologie," (3e mededeeling). (Aangeboden door den Heer PLATE), p. 56. (Met één plaat).

E. VERSCHAFFELT: „Over het blauwzuur in de uitloopende knoppen bij Prunus." (Aangeboden door den Heer HUGO DE VRIES). p. 68.

J. D. VAN DER WAALS JR.: „Statistische electro-mechanica." (Aangeboden door den Heer VAN DER WAALS). p. 79.

J. D. VAN DER WAALS: „Ternaire stelsels" IV, p. 88.

Aanbieding eener verhandeling van Mej. T. TAMMES: „Die Periodicität morphologischer Erscheinungen bei den Pflanzen." p. 109.

Aanbieding eener verhandeling van den Heer P. H. EYKMAN: „Das neue grafische System nebst einigen mathematischen Bemerkungen für die Kraniologie." p. 110.

Aanbieding van Boekgeschenken, p. 110.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heeren CARDINAAL en HOOGEWERFF hebben bericht gezonden, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 30 Mei 1902 dat de benoemingen van de Heeren H. G. van de Sande Bakhuyzen en B. J. Stokvis, tot Voorzitter en Onder-Voorzitter der Natuurkundige Afdeeling door H. M. de Koningin bekrachtigd zijn.

De Voorzitter spreekt vreugde uit over het herstel van H. M. en stelt voor een telegram van hulde en gelukwensch aan H. M. te zenden. De Vergadering geeft door acclamatie hare instemming met dit voorstel te kennen.

2°. Schrijven van den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 20 Mei 1902 ter begeleiding van eene circulaire betreffende het Congres voor Hydrologie, Climatologie en Geologie in October 1902 te Grenoble te houden.

3°. Schrijven van den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid d.d. 14 Mei l.l. dat op de betaling van het subsidie voor de Geologische Commissie orde gesteld is.

4°. Schrijven van de Royal Society te Londen betreffende ondersteuning van de Internationale Associatie der Akademiën aan het Instituut Marey te Parijs.

Alle deze stukken zijn voor kennisgeving aangenomen.

5°. Circulaire van den Senaat der Kon. Universiteit te Christiania, bevattende een uitnoodiging ter bijwoning van de plechtige herdenking van den 100-jarigen geboortedag van N. H. Abel.

Daar de Heer Cardinaal, die waarschijnlijk naar Christiania zal gaan om de plechtigheid bij te wonen, niet ter vergadering aanwezig is, zal hem schriftelijk verzocht worden de Akademie bij die gelegenheid te vertegenwoordigen.

6°. Circulaire van een Commissie tot oprichting van een gedenkteeken voor Jan Pieter Minckelers te Maastricht.

Het ligt niet op den weg der Afdeeling aan het verzoek in deze circulaire uitgesproken te voldoen. De Akademie heeft geen fondsen voor een dergelijk doel beschikbaar.

7°. Uitnoodiging tot bijwoning der Tentoonstelling van Uurwerken en Uurwerkmakerskunst van 19—26 Mei 1902.

Voor kennisgeving aangenomen.

Verder is ingekomen het bericht van het overlijden van het Lid der Akademie

VICTOR AUGUST JULIUS.

Dit schrijven is met een brief van rouwbeklag beantwoord.

Naar aanleiding van dit Schrijven zegt de Voorzitter het volgende :

Mijne Heeren!

Ik ben overtuigd dat ook vóór dit officieele bericht werd voorgelezen, gij weemoedig gestemd waart bij de gedachte dat JULIUS, die we nog in de laatste vergadering in ons midden mochten zien, zoo plotseling is weggerukt uit de vele kringen waarin hij gelukkig en met volle kracht werkzaam was; en hoe diep in al die kringen het geleden verlies werd betreurd, dat kunnen zij getuigen die na zijn overlijden de droeve plechtigheid op de begraafplaats te Utrecht bijwoonden.

Reeds op 21-jarigen leeftijd werd JULIUS geroepen als leeraar op te treden, eerst aan de Hoogere Burgerschool te Roermond, daarna aan de Kon. Militaire Akademie te Breda en vervolgens aan de Hoogere Burgerschool te Delft, en het is niet te verwonderen dat, toen BUYS BALLOT door zijn 70-jarigen leeftijd gedwongen was zijn professoraat in de proefondervindelijke natuurkunde neder te leggen, JULIUS die èn als leeraar een uitnemende naam had, èn belangrijke wetenschappelijke stukken had geschreven, tot zijn opvolger werd benoemd.

Hoewel hij zich meer aangetrokken gevoelde door de mathematische behandeling der vraagstukken op het gebied der physica, wijdde hij zich toch geheel aan den taak die hem was opgedragen, en er ging van zijne leerlingen slechts eene roep uit over de uitnemende leiding die hij aan hunne studiën gaf,

en over de heldere wijze waarop hij de lastigste onderwerpen wist te behandelen. Van die toewijding aan zijn onderwijs getuigen ook de onder hem bewerkte dissertatie van MEERBURG over de polarisatie der electroden en de arbeid van SMITS over de micromanometer.

Het was hem echter niet onaangenaam toen hij in 1896, na het vertrek van GRINWIS, diens taak kon overnemen, om de theoretische mechanica en de mathematische physica te doceeren.

In deze vakken heeft JULIUS dan ook het meeste gewerkt en van twee zijner belangrijkste onderzoekingen heeft hij de uitkomsten in de werken onzer Akademie nedergelegd, namelijk in eene bijdrage tot de theorie der capillariteit en in eene verhandeling over de lineaire spectra der elementen.

Het waren vooral beschouwingen over algemeene theoriceën in de physica waarmede hij zich met voorliefde bezighield; hij bezag ze van alle kanten en hij rustte niet voor hij de bezwaren, die er tegen konden worden aangevoerd, goed had onder de oogen gezien en ze zoo mogelijk had uit den weg geruimd. Zoo was ook de aanleiding tot zijn onderzoek van de spectra der elementen, de bestudeering van de bezwaren welke tegen de kinetische gastheorie waren ingebracht, en welke gelegen waren in het theorema van MAXWELL omtrent de snelheidsverdeeling der moleculen en in het theorema van BOLTZMANN omtrent het arbeidsvermogen van een atoom. Door eene studie van de vibratorische bewegingen der moleculen, welke zich in de spectraalverschijnsels openbaren, hoopte hij eene bijdrage tot de oplossing van die bezwaren te kunnen leveren.

Het had namelijk de aandacht van vele physici getrokken, dat, in de spectra met een groot aantal lijnen, onder deze vele paren voorkomen die de bijzonderheid vertoonen dat de verschillen der trillingsgetallen van de beide strepen aan elkander gelijk zijn, of slechts weinig van elkander afwijken.

Gebruik makende van de leer der waarschijnlijkheid, en zich daarbij ook bedienende van een door ons medelid LORENTZ aangegeven methode, kwam JULIUS tot de overtuiging dat zulke ongeveer gelijke verschillen in de spectra der elementen veel talrijker zijn dan men bij eene regellooze verdeeling van de

strepen in het spectrum zou mogen verwachten, en toen hij dit eenmaal gevonden had, heeft hij getracht de oorzaak van het verschijnsel op te sporen, en sprak hij de onderstelling uit, dat men bij vele der lijnen in het geheel niet met primaire trillingen te doen heeft maar met secundaire trillingen, vergelijkbaar met de combinatietoonen, die men bij gelnidgevende lichamen waarneemt.

De toekomst zal over dit denkbeeld moeten oordeelen, maar het is zeker dat de onderstelling van Julius de eenige is waardoor men de gelijkheid van de verschillen der trillingsgetallen eenigszins kan begrijpen.

Onder de door hem uitgegeven verhandelingen is deze wel de belangrijkste, maar ook alle andere getuigen evenals deze van de groote ernst, waarmede hij zijn taak opvatte en van zijne volharding, die hem geene langdnrige berekeningen of experimenteele bezwaren deed ontzien, en hem niet deed rusten vóór hij bereikt had wat hij zich had voorgesteld.

Deze eigenschappen en een sterk plichtgevoel teekenen het karakter van ons overleden medelid, en verklaren den krachtigen en goeden invloed die hij heeft uitgeoefend, niet alleen in zijne betrekking als hoogleeraar, maar ook in verschillende andere betrekkingen op maatschappelijk gebied.

Veel goed en degelijk werk hadden wij nog van hem mogen verwachten, diep betreuren wij het dat hem daartoe niet de tijd werd gegeven, doch wij houden in dankbare herinnering hetgeen hij voor de wetenschap heeft gedaan en hetgeen hij voor velen is geweest.

Natuurkunde. — De Heer P. ZEEMAN biedt eene mededeeling aan, getiteld: *„Waarnemingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in een absorptieband"*.

1. De moeilijkheden die eene theorie der emissie oplevert worden voor een deel vermeden wanneer de absorptie beschouwd wordt, en dit is dan ook de reden waarom VOIGT [1]) van dien kant het probleem heeft aangepakt, al moest dan ook bij zijne behandelingswijze een verklaring van het mechanisme van het verschijnsel zooals in LORENTZ's theorie achterwege blijven [2]). In VOIGT's theorie wordt de verdeeling van een spectraallijn door een magnetisch veld gevonden als de verdeeling van een absorptielijn.

Bijzonderheden in die verdeeling werden door die theorie voorspeld [3]) en door proeven bevestigd gevonden [4]).

Verder werd een nauwe band gebracht tusschen het reeds lang bekende verschijnsel van de draaiing van het polarisatievlak door magnetische krachten en de magnetische splitsing der spectraallijnen.

Eén uitkomst van VOIGT's theorie [5]) betrekking hebbende op de draaiingen van het polarisatievlak in een absorptieband scheen echter met de waarnemingen van CORBINO [6]) in strijd te zijn en althans niet door die van SCHMAUSS [7]) bevestigd te worden. Terwijl de theorie van VOIGT eene negatieve draaiing eischte in het inwendige van een absorptieband kon CORBINO alleen een zeer kleine positieve draaiing constateeren. Het zon echter zeer merkwaardig zijn wanneer in dit speciale, met andere verschijnselen zoo nauw samenhangende gebied een strijd tusschen theorie en waarneming bestond.

Reeds sedert geruimen tijd heb ik mij met dit onderwerp bezig gehouden en er proeven over genomen, bij welker uitvoering de Heer HALLO mij op voortreffelijke wijze heeft bijgestaan.

De uitkomsten van deze proeven hebben deze voorspelling uit VOIGT's theorie *qualitatief* geheel bevestigd.

2. De bij de volgende waarnemingen over de draaiing in natriumdamp toegepaste methode stemt in principe overeen met die, welke

---

[1]) VOIGT. Wied. Ann. **67**, p. 345, 1899.

[2]) Voor eene vergelijking van de voordeelen der theorieën van LORENTZ en van VOIGT, zie LORENTZ. Rapports, congrès, Paris. T. III. p. 16, 33, 1900. en Phys. Zeitschr. **1** p. 39, 1899. vg. ook PLANCK. Sitz.ber. Ak. Berlin, p. 470, 1902.

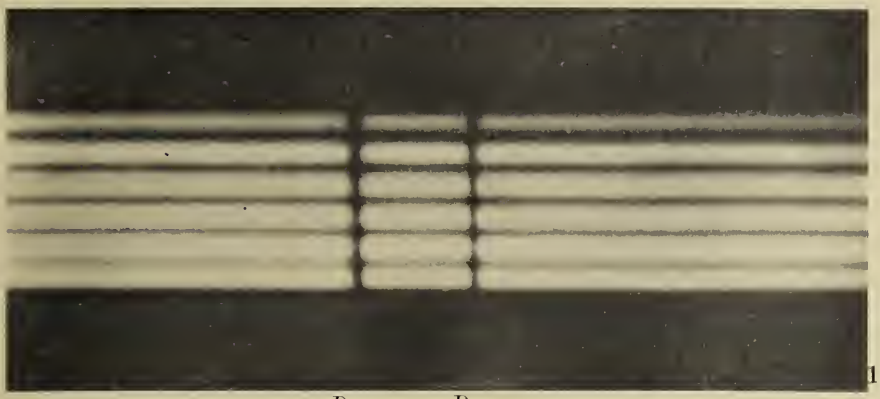
[3]) VOIGT. Drude's Ann. **1**, p. 376, 1900.

[4]) ZEEMAN. Versl. Akademie, Dec. 1899. Archiv. Néerl. (2), **5**, p. 237.

[5]) VOIGT. Ann. der Physik. (4), **6**, p. 784, 1901.

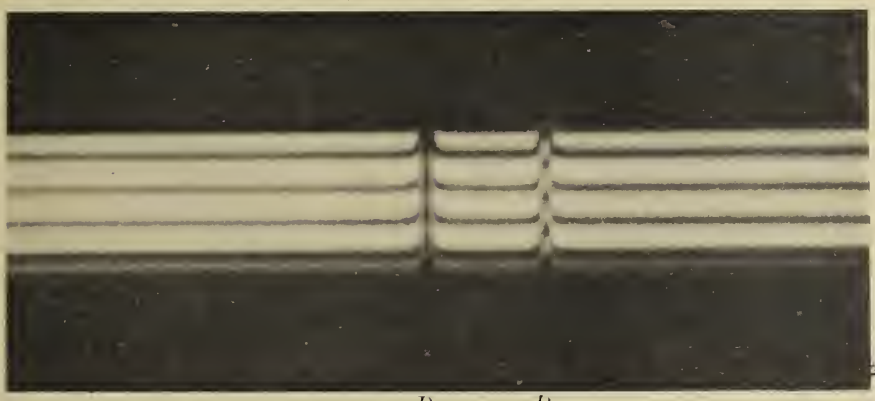
[6]) CORBINO. Atti R. Acc. dei Lincei. Vol. 10, p. 137, 1901, Nuovo cimento Febbraio 1902.

[7]) SCHMAUSS. Ann. d. Phys. **2** p. 280, 1900.



1.

D_2 D_1

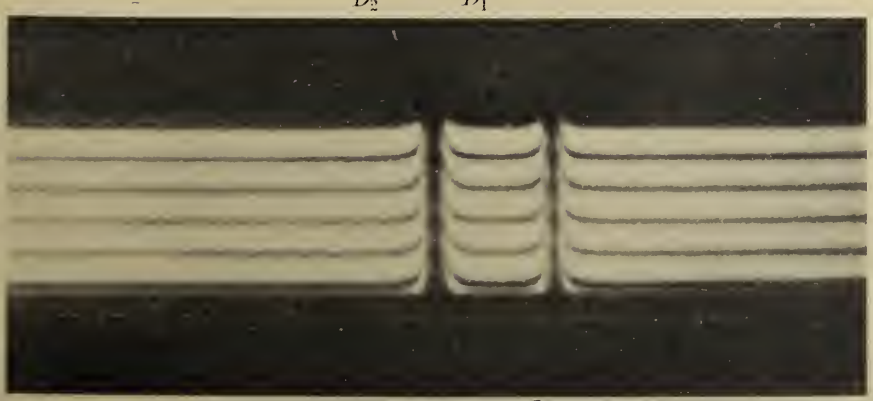


2.

D_2 D_1

3.

D_2 D_1



4.

D_2 D_1

VOIGT [1]) gebruikt heeft bij het aantoonen der dubbele breking van natriumdamp in een magnetisch veld. Voor het onderzoek van de draaiing van het polarisatievlak in kwarts is ze reeds door HUSSEL [2]) gebruikt, terwijl CORBINO haar bij zijne eerste proeven met natrium bezigde.

Met behulp van een kwartswiggen-systeem van FRESNEL, (waardoor het licht in de richting evenwijdig aan de kristal-as loopt, en waarvan de ribben horizontaal loopen) wordt in een spectrum een reeks van horizontale interferentiestrepen teweeggebracht. Ik stelde bij mijne proeven het prisma van FRESNEL (lang 50 mM.) vlak vóór de spleet van het spectraal apparaat en plaatste een kleine Nicol, die als analysator dienst deed, vlak achter de spleet. De polariseerende Nicol was natuurlijk geplaatst vóór den RUHMKORFF electro-magneet met doorboorde polen. Het tralie van ROWLAND, dat ik aan de vriendelijkheid van H.H. Directeuren der Hollandsche Maatschappij te Haarlem te danken heb, heeft een kromtestraal van 6.5 M., 10.000 lijnen per inch en een gedeeld oppervlak van bijna 14 cM. Het tralie heb ik opgesteld voor parallel licht in de door RUNGE en PASCHEN [3]) aangegeven wijze. Als lichtbron diende bij de meeste proeven electrisch licht, bij enkele zonlicht. Bij deze inrichting der proef kan uit de deformatie van de interferentiestrepen in de nabijheid der absorptiebanden bij inwerking van het magneetveld op den natriumdamp, dadelijk worden besloten tot de grootte der draaiing van het polarisatievlak voor verschillende golflengten. Een draaiing van 180° beantwoordt aan een verplaatsing gelijk aan den afstand van twee strepen. Fig. 1 der plaat geeft een denkbeeld van het voorkomen der strepen in de nabijheid der *D*-lijnen en bij afwezigheid van het veld.

3. Bij de proeven die ik in de eerste plaats wil beschrijven, bedroeg de afstand der doorboorde polen ongeveer 4 mM. en werd een magnetisch veld van ongeveer 15.000 c. g. s. eenheden teweeggebracht. In dit veld werd een gas-zuurstofvlam gebracht, waarin door middel van een glasstaaf een kleine hoeveelheid natrium werd gebracht. Na verwijdering van den polarisator en van het prisma van FRESNEL werden de van de beide *D*-lijnen afkomstige doubletten in het inverse magnetisch spectraal-effect waargenomen. Tusschen de componenten van het doublet vertoonden zich de zeer fijne omgekeerde natriumlijnen die door het booglicht werden teweeggebracht.

De polarisator en het prisma werden nu weder op hun plaats gebracht. Het gezichtsveld was nu doorsneden door de genoemde (2) donkere, bijna horizontale interferentiestrepen.

---

[1]) VOIGT. Wied. Ann. **67**, p. 360, 1899.
[2]) HUSSEL. Wied Ann. Bd. **43**, p. 498, 1891.
[3]) KAYSER. Handbuch. Bd. I, p. 482.

Ik wenschte nu na te gaan hoe bij vermeerdering van de hoeveelheid natriumdamp de intreferentiestrepen zich deformeeren terwijl het veld constant wordt gehouden. Een handelwijze die, om voor de hand liggende redenen, te verkiezen is boven de andere die ook gevolgd had kunnen worden om een vlam met constant natriumgehalte bij verschillende veldsterkten te onderzoeken.

Bij de lijn D_1 waren de verschijnselen de volgende:

Zoolang de hoeveelheid natrium in het magnetisch veld uiterst gering was vertoonde de interferentiestreep op de plaats van de omgekeerde natriumlijn eene uitpuiling — laten wij zeggen naar *beneden* — terwijl de lijnen van het doublet vlak boven de interferentiestreep iets sterker uitkwamen. In fig. 1 is dit schematisch voorgesteld.

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Werd de hoeveelheid natrium vergroot (maar nog altijd, absoluut genomen, zeer gering gehouden) dan zag men rechts en links de interferentiestrepen langs de componenten van het doublet in de hoogte stijgen, terwijl het deel tusschen die componenten geen verbinding meer met de uitwendige strepen vertoonde en den in fig. 2 schematisch aangegeven vorm aannam.

Bij toenemende dichtheid van den damp zonk het binnenste streepdeel met toenemende snelheid naar beneden en nam daarbij de gedaante van een pijl met naar boven gerichte punt aan, terwijl de deelen die verder van het midden lagen verbleekten en onzichtbaar werden, (zie de schematische fig. 3). Eindelijk verdween door het toenemen der dampdichtheid de pijl. In het veld tusschen de componenten konden dan interferentiestrepen of eenige structuur niet meer worden onderscheiden. Er werd nog vrij veel licht doorgelaten. De geheele breedte der componenten van het doublet was dan wel van dezelfde orde als de afstand hunner middellijnen geworden.

Verdere vergrooting van het natriumgehalte verduisterde het midden meer en meer (zie verder (8)).

De buitenste strepen gingen bij het toenemen der dichtheid voortdurend meer in de hoogte.

In een veld van 18000 kon de verplaatsing naar beneden gevolgd

worden over een afstand van meer dan 2 streepafstanden beantwoordende aan een *negatieve* draaiing van rnim 2 $\times$ 180°, om een rond getal te nemen 400°. De afstand der polen bedroeg hierbij 4 mM.

Eenige verdere metingen zullen bij eene andere gelegenheid worden meegedeeld.

Bij D_2 volgden de verschijnselen in hoofdzaak denzelfden gang. Karakteristiek voor D_2 was echter dat het stadium waarop de inwendige strepen bijna of geheel verdwenen spoediger werd bereikt, terwijl ook de vorm van de inwendige streep eene andere dan bij D_1 was (zie (5) en plaat fig. 2). Een verschil tusschen D_1 en D_2 doet zich dan ook weer bij dit verschijnsel voor, een verschil dat ook reeds gebleken is uit de verschijnselen der omkeering, der splitsing door een magnetisch veld en der draaiing van het polarisatievlak buiten den absorptieband.

4. Het bleek mogelijk ieder der in (3) beschreven stadia geruimen tijd stationair te houden. Photographisch konden aldus de verschijnselen gefixeerd worden op broomzilvergelatine platen, die wij zelf met erythrosinezilver voor geel licht gevoelig maakten. In plaats van een gasznurstofvlam was het bij eenigszins grooteren poolafstand gemakkelijker om een bijna lichtgevende Bunsenvlam te gebruiken, waarin keukenzout werd gebracht.

5. Werd de hoeveelheid natrium in de vlam zooveel mogelijk constant gehouden en beantwoordde deze en de veldsterkte aan de in fig. 3 (3) bedoelde omstandigheden dan gaf een *vergrooting* van de veldsterkte een beweging van den pijl (fig. 3) (3) naar boven, beantwoordende aan een *vermindering* der negatievedraaiing en omgekeerd. Werd de veldsterkte opgevoerd van bijv. 18.000 tot 25.000, dan was die vermindering zeer duidelijk zonder metingen te verrichten te constateeren.

Indien de gekozen omstandigheden meer met fig. 2 (3) overeenstemden, dan gaf dezelfde verandering van het veld slechts een nauw merkbare verandering der negatieve draaiing die in dezelfde richting plaats vond als daareven in fig. 3 werd medegedeeld.

Op de plaat is in fig. 2 een vergroote positiefafdruk gegeven. De poolafstand bij de proeven waarop het negatief betrekking heeft, bedroeg 6,3 m.m., de veldsterkte ongeveer 14000 [1]). Bij D_1 bedraagt de negatieve draaiing nog niet ten volle 90°. Bij D_2 zijn nog slechts sporen van de inwendige streep zichtbaar. (3). Men ziet ook de omgekeerde fijne D_1-lijn en de dikkere D_2-lijn, die met dit verschijnsel niets te maken hebben.

[1]) De veldsterkten werden bepaald met een bismuthspiraal in het midden van het veld, waarschijnlijk zijn ze iets te hoog. Metingen over het magnetisch spectraaleffect gaven lagere waarden voor de veldsterkte.

6. De beschreven waarnemingen (3, 4, 5) vormen in qualitatief opzicht een volkomen bevestiging der conclusies uit de theorie van VOIGT. Deze doet verwachten dat de negatieve draaiing van dezelfde orde van grootte moet zijn als de positieve. Van de laatste was het uit de proeven van MACALUSO en CORBINO bekend dat ze zeer groot is. De enorme grootte der negatieve draaiing (3) is dus een schoone bevestiging der theorie.

Evenzeer is dit het geval met de richting waarin (5) de negatieve draaiing met toenemende veldsterkte verandert. Men behoeft om dit in te zien die waarden van de in de theorie voorkomende grootheid $P = \frac{cR}{\vartheta}$ (R = veldsterkte, c en ϑ parameters van de absorptiestreep) te kennen, waarvoor de vergelijking moet plaats vinden. Door vergelijking van het verschijnsel met VOIGT's figuur 1 [1]), kon ik in ieder geval beoordeelen welke waarde van P gekozen moest worden. Die figuur geeft $n\chi_0$ (χ_0 draaiingshoek, n een gemiddelde waarde van den brekingsindex) als een functie van een zekere variabele Δ, terwijl natuurlijk ons verschijnsel χ_0 doet zien met λ als abscis. Wanneer de abscis van de genoemde fig. 1 op $^1/_{20}$ of $^1/_{25}$ verkleind wordt, krijgt men figuren die zeer veel op de in fig. 2 der plaat voorgestelde gelijken. Aan de grootere der waargenomen negatieve draaiingen (3) beantwoorden waarden van P, die men op 5 of 8 schatten kan. De kleinste nog gemakkelijk waar te nemen draaiingen in het gebruikte sterke veld liggen vermoedelijk in de nabijheid van de kritische waarde $P = 1.73$.

7. De uitwendige interferentiestrepen loopen aan de zijde der grootere golflengten stijler op dan aan de zijde van het violet, zoolang ten minste de draaiing der eene lijn geen merkbaren invloed op die der andere uitoefent. Op gelijke afstanden aan beide zijden van elk der D-lijnen is de draaiing aan de zijde van het violet het grootst. De inwendige strepen vertoonen ook iets van die asymmetrie, zoo is bijv. de pijlpunt bedoeld in fig. 3 (3), asymmetrisch. Het deel aan den kant van het violet overweegt.

Klaarblijkelijk hangen deze verschijnselen af van eene asymmetrie der dispersie-kromme.

8. Bij zeer dichte natriumdamp, waarbij dus het in (3) het laatst genoemde stadium overschreden was, nam ik verschijnselen waar, die wel met de door CORBINO waargenomen identiek waren. Bij mijne eerste proeven met deze zeer dichte dampen meende ik dat het om voldoende lichtsterkte te krijgen, bepaald noodzakelijk was, de spleetwijdte grooter te maken dan bij de reeds beschreven proeven. Het is echter niet noodig.

[1]) Annalen der Physik. **6** p. 789. 1901.

Men ziet nu bij deze zeer dichte dampen over den absorptieband heen een horizontaal stuk van een interferentiestreep, dat door de werking van het veld zeer weinig naar *boven* schijnt te zijn verschoven. Deze horizontale stukken zijn veel minder scherp en ook breeder en het geheele verschijnsel in de banden is donkerder dan onder de in (3), (4), (5), besproken omstandigheden.

De figuren 3 en 4 der plaat kunnen van de veranderingen die het verschijnsel ondergaan heeft een duidelijker indruk geven dan een lange beschrijving.

Fig. 3 heeft betrekking op een veld van 4500 en veel natrium. Uit door mij verrichtte metingen, volgens eene methode die hier niet zal beschreven worden, volgt voor het midden van de interferentiestreep eene verplaatsing, die zou beantwoorden aan eene *positiere* draaiing van omstreeks 8° bij beide *D*-lijnen. Bij de opname van fig. 4. was het veld 10700 eenheden en de hoeveelheid natrium groot. De uitwendige interferentiestrepen zijn zeer duidelijk en sterk gedeformeerd; de draaiing buiten den absorptieband bedraagt meer dan 180°. De inwendige interferentiestrepen zijn bijzonder onduidelijk. Hun voorkomen doet vermoeden dat bij D_1 in fig 4. het stadium nauwelijks is overschreden dat voor D_2 in fig. 2 is bereikt. Metingen op andere negatieven gaven mij in velden van 11000, verplaatsingen van omstreeks $^1/_{16}$ van den afstand van 2 interferentiestrepen, overeenkomende met een positieve draaiing van 11°.

Deze metingen geven dus verplaatsingen die geheel van dezelfde orde zijn als door Corbino werden gegeven.

Ook deze verschijnselen behoeven nog niet in tegenspraak met de theorie te zijn. Wel eischt deze dat voor zeer groote waarden van P de draaiing $(n\chi_0)_1$ tot nul moet naderen. Indien, zooals bij de zooeven besproken metingen gedaan werd, ondersteld wordt dat de plaats van de interferentiestreep bepaald is door de gemiddelde verticale hoogte, dan zou werkelijk de draaiing positief zijn. Het is echter mogelijk dat bij die breede strepen de zaak anders is. Het is ook mogelijk dat de omstandigheden waarvoor de theorie geldt bij de proeven met dichte dampen niet geheel verwezenlijkt zijn. Voordat eenige nieuwe proeven hierover genomen zijn wil ik echter op deze verschillende mogelijkheden niet verder ingaan.

VERKLARING DER PLAAT.

De plaat geeft ongeveer 6-voudige vergrootingen van de photographische opnamen.

Fig. 1. Interferentiestrepen en absorptielijnen bij afwezigheid van het veld en vrij veel natrium. (2)

Fig. 2. Dezelfde lijnen. Veldsterkte ongeveer 14000, weinig natrium. (3) (5)

Fig. 3. Dezelfde lijnen. Veldsterkte ongeveer 4500, veel natrium. (8)

Fig. 4. Dezelfde lijnen. Veldsterkte ongeveer 10700, veel natrium. (8)

Waterstaat. — De Heer VAN DIESEN doet de volgende mededeeling over: *„Het Amsterdamsche peil"*.

Bij de aanbieding van een afdruk van aanteekeningen over de geschiedenis van het *Amsterdamsche peil* zij het mij vergund de volgende toelichting onder de aandacht van de Afdeeling te brengen.

Het Amsterdamsche of zoogenaamde Stadspeil maakte reeds in 1826 het onderwerp uit van een belangrijke studie van Prof. G. MOLL; in 1836 en 1838 van mededeelingen van C. ALEWIJN, in vergaderingen van de Eerste Klasse van het voormalige Koninklijk Nederlandsch Instituut, en in 1862 en later van verhandelingen van wijlen ons mede-lid Dr. F. J. STAMKART in de Afdg. Natuurkunde der Koninklijke Akademie van Wetenschappen.

Ondanks het van zoo bevoegde zijde ingesteld onderzoek is de zekerheid blijven ontbreken omtrent de beteekenis van het peil; ten gevolge van het gemis van eenig besluit, waarbij het door de stedelijke overheid werd vastgesteld.

Alleen het jaartal van invoering mag, op gezag van COMMELIN's Beschrijving van Amsterdam van 1726, op het jaar 1682 worden gesteld; het tijdstip, dat daarvoor ook door Prof. MOLL is aangenomen.

Op de vraag evenwel: wat het peil voorstelt, ontmoet men de meest uiteenloopende antwoorden bij de verschillende schrijvers, die zich meestal uiten in onderstellingen en gissingen.

Uit overweging, dat de middelbare hoogte van den dagelijkschen vloed van het Y vóór de stad gekozen kon zijn, werden, door ALEWIJN en door STAMKART, berekeningen ingesteld van die hoogte, uit de verzameling van waarnemingen, die, van het jaar 1700 tot het jaar 1860, hebben plaats gevonden aan het zoogenaamde „Stadswaterkantoor" bij de Nieuwe Markt.

De uitkomsten hunner berekeningen kwamen slechts in één opzicht overeen, namelijk hierin, dat door beiden een gestadige rijzing van den waterstand in den loop van het tijdperk van 161 jaren werd verkregen. Overigens liepen hunne uitkomsten uit elkander.

Tot het ondernemen van eene herhaling van de berekening, die aan STAMKART zoo uitstekend was toevertrouwd, bestaat geen aanleiding; inzonderheid ook wordt men daarvan teruggehouden bij kennismaking met de inrichting van het „kantoor" en met de omstandigheden, waaronder de waarnemingen, gedurende de reeks van 161 jaren, aldaar, op primitieve wijze, plaats hadden. Dan wordt de overtuiging gevestigd dat, hoe misschien gestreefd moge zijn naar nauwkeurigheid, geenszins een wetenschappelijk doel beoogd werd, maar dat een praktisch, stedelijk belang tot de waarnemingen dreef.

Daarenboven is nog te elfder ure, toen het gebouwtje op het punt stond van afgebroken te worden, gebleken, dat er eene fout was van ongeveer 8 centimeter in den toestel, die tot waarneming werd gebezigd; eene fout, die hoogst waarschijnlijk reeds van de stichting van het „Waterkantoor", in het jaar 1700, dagteekende; zoo als mag worden afgeleid uit het weêrvinden van de fout op plaatsen, waarhenen, spoedig na de stichting, het Amsterdamsche peil werd overgebracht; waarbij moet zijn uitgegaan van de hoogte, die door het Waterkantoor voor die van het Amsterdamsche of Stadspeil werd aangewezen.

Op grond van de velerlei berichten en van de waarnemingen, hoe gebrekkig ook, mag naar mij voorkomt, zonder gevaar van groote dwaling wel worden ondersteld, dat het Stadspeil in 1682 is vastgesteld ongeveer op de hoogte, die destijds door den vloed van het Y te Amsterdam dagelijks werd bereikt, indien zich geene buitengewone omstandigheden, zoo als sterke wind of springtij, voordeden.

Verkeert men daarmede toch nog altijd eenigszins in het onzekere omtrent de juiste beteekenis van het peil; kan men namelijk niet in woorden nauwkeurig uitdrukken met welken stand van het Y vóór Amsterdam het overeenkwam; daarentegen bestaat er niet de minste onzekerheid omtrent de hoogte, waarop het denkbeeldige waterpassevlak, genaamd het A. P., is gelegen.

Wat het peil ook moge voorstellen, zijn ligging is, gedurende een tijdperk van meer dan twee eeuwen aangewezen geworden door de bekende vijf witmarmeren steenen, die in 1682 in de nieuw gebouwde waterkeeringen zijn gemetseld geworden, en onwrikbaar hebben stand gehouden, ook wat de nagenoeg volmaakte onderlinge overeenstemming in hoogte betreft.

De gernstheid, die men ten aanzien van de kennis der ligging mag koesteren, is eenmaal, en wel in het jaar 1852, een oogenblik aan het wankelen gebracht. De generaal Krayenhoff had namelijk in 1812 nog vier steenen laten stellen, ten einde aan het peil eene meer duurzame vastlegging te verzekeren. Die steenen, wier groef het A. P. onmiddellijk moest aanwijzen, en die, ook door hunne plaatsing meer binnenwaarts in de stad, geriefelijker konden zijn dan de vijf aloude officieele bewaarders van het Stadspeil aan het Y, bleken in 1852 niet op de goede hoogte te liggen.

Deze ontdekking veroorzaakte toen eene zonderlinge, gelukkig spoedig voorbijgedreven verduistering van de begrippen omtrent de aanwijzing van de ligging van het A. P., door dat men, turende op de steenen van 1812 van Krayenhoff, de oorspronkelijke nauwkeurige en standvastige aanwijzers van 1682 uit het oog had verloren.

Van deze vertrouwbare aanwijzers is de Rijkswaterpassing uitgegaan en is, van 1875 tot 1885, het Amsterdamsche peil in geheel Nederland overgebracht, en door middel van 520 merken vastgelegd, met een middelbare fout van $^3/_4$ millimeter per Kilometer afstand.

De aanteekeningen, waarvan dit kort overzicht werd gegeven, zijn onder den titel: „*Peilen in Nederland*" aan het Koninklijk Instituut van Ingenieurs medegedeeld; wiens leden in de praktijk met hoogtepeilen vaak rekening moeten houden. Ik koesterde daarbij de hoop, dat er onder die leden zullen gevonden worden, die, door hun werkkring of woonplaats, gelegenheid bezitten en zich aangespoord gevoelen tot aanvulling van hetgeen ik in gebreke moest blijven te melden, en ook tot uitbreiding van het verzamelde met de geschiedenis van andere Nederlandsche peilen.

Het stuk, waarvan ik de eer heb de afdruk hierbij aan te bieden voor de bibliotheek, behelst drie afdeelingen, genoemd:

I. Het Amsterdamsche peil.
II. Overbrenging en verspreiding van het Amsterdamsche peil.
III. Leliepeil.

Den Haag, 29 Mei 1902.

Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes biedt aan Supplement N°. 4 bij de Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden, getiteld: „W. H. Keesom. *Reductie van waarnemingsvergelijkingen, die meer dan één gemeten grootheid bevatten*".

§ 1. In de meest verspreide handboeken over waarschijnlijkheidsrekening en de methode der kleinste kwadraten wordt behandeld de reductie van observatievergelijkingen, die elk slechts één waargenomen grootheid bevatten. Dergelijke vergelijkingen treden op bij geodetische waarnemingen. In de astronomie treden op vergelijkingen tusschen eene grootheid, bv. rechte klimming of declinatie eener ster, en den tijd; in dergelijke betrekkingen kan dan de tijd, die met zooveel grootere nauwkeurigheid gemeten kan worden, als gegeven beschouwd worden, zoodat deze vergelijkingen ook volgens dezelfde methode kunnen worden behandeld.

Bij natuurkundige waarnemingen echter verkrijgt men waarnemingsvergelijkingen tusschen verschillende grootheden, die elk als met een zekere toevallige fout waargenomen moeten beschouwd worden. Dit is bijvoorbeeld het geval als men bij verschillende volumina en temperaturen den druk van een gas of vloeistof gemeten heeft, en men uit de waarnemingen wil afleiden de betrekking die het meest waarschijnlijk het gedrag der onderzochte stof voorstelt.

Daar ik voor een dergelijk geval in de betreffende litteratuur geen algemeene oplossing heb gevonden, kan het zijn nut hebben, deze hier mede te deelen [1]).

§ 2. Stel, we hebben gemeten eenige bij elkander behoorende waarden van de grootheden $L, M, N \ldots .$, tusschen welke de betrekking bestaat:

$$F(L, M, N \ldots . ; \; X, Y, Z \ldots .) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waar $X, Y, Z \ldots .$ onbekende grootheden zijn, die we willen berekenen. Ondersteld is dat het aantal waarnemingsvergelijkingen grooter is dan het aantal onbekenden, zoodat we met behulp van de methode der kleinste kwadraten de waarschijnlijkste waarden voor $X, Y, Z \ldots .$ willen gaan berekenen.

Zij: $L_1, M_1, N_1 \ldots .$ een bij elkaar behoorend stel waarden, zooals zij door de waarneming geleverd zijn,

$l_1, m_1, n_1 \ldots .$ de fouten bij die waarnemingen gemaakt,

---

[1]) Litteratuur over dit onderwerp:

Chas. H. Kummel. Reduction of observation equations which contain more than one observed quantity. The Analyst, July, 1879 (Vol. VI, N°. 4).

Dezen jaargang van dit tijdschrift heb ik in Nederland niet kunnen vinden.

Merriman. The Determination, by the Method of Least Squares, of the relation between two variables, connected by the equation $Y = AX + B$, both variables being liable to errors of observation. U. S. Coast and Geodetic Survey, Report 1890, p. 687. A Textbook on the Method of Least Squares, § 107.

Hier wordt eene elegante oplossing van het probleem gegeven als men te doen heeft met twee gemeten grootheden, tusschen welke eene lineaire betrekking bestaat.

Jules Andrade. Sur la Méthode des moindres carrés. C. R. t. 122, p. 1400, 1896.

Schrijver geeft eene oplossing voor het geval dat men heeft te doen met vergelijkingen:

$$F(a, b, c \ldots . ; \; t_i) = N_i ,$$

waarin ti en Ni gemeten grootheden voorstellen, $a, b, c \ldots .$ te bepalen zijn.

Ravenshaer. The use of the Method of Least Squares in Physics. Nature, March 21, 1901, p. 489.

Schrijver, blijkbaar niet bekend met de boven opgenoemde litteratuur, wijst op de noodzakelijkheid dat bij het behandelen van vergelijkingen tusschen meerdere gemeten grootheden ermede rekening moet gehouden worden, dat elk dezer grootheden met eene waarnemingsfout behept is, en geeft voor het geval dat tusschen twee grootheden eene lineaire betrekking bestaat, bij zekere onderstelling omtrent de nauwkeurigheid waarmede elk dier grootheden gemeten is, eene grafische oplossing.

Paerson. On Lines and Planes of Closest Fit to Systems of Points in Space. Phil. mag. (6) Vol. 2, p. 559, Nov. 1901.

Door den schrijver wordt eene uitgebreide studie gegeven omtrent de lijnen en platte vlakken (zoo noodig in eene meer-dimensionale ruimte), die zoodanig zijn, dat de som der kwadraten der loodrechte afstanden van een aantal niet in een rechte lijn of plat vlak liggende punten, tot die lijnen of vlakken zoo klein mogelijk wordt.

$m_{l_1}, m_{m_1}, m_{n_1} \ldots$ de middelbare fouten in die metingen $L_1, M_1, N_1 \ldots$, welke wij van te voren bekend onderstellen,

$X_0, Y_0, Z_0 \ldots$ een stel benaderde waarden voor $X, Y, Z \ldots$.

$x, y, z \ldots$ de te berekenen verbeteringen, die aan die benaderde waarden aan te brengen zijn.

Elke meting levert dan volgens (1) eene vergelijking:

$$\boldsymbol{L}_1 . l_1 + \boldsymbol{M}_1 . m_1 + \boldsymbol{N}_1 . n_1 \ldots = -F_1 - \boldsymbol{X}_1 . x - \boldsymbol{Y}_1 . y - \boldsymbol{Z}_1 . z \ldots \equiv \eta_1 \quad (2)$$

waarin:

$$\boldsymbol{L}_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_{\substack{L=L_1,\ M=M_1 \ldots . \\ X=X_0,\ Y=Y_0 \ldots .}}$$

$$\boldsymbol{X}_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_{\substack{L=L_1,\ Y=Y_1 \ldots . \\ X=X_0,\ Y=Y_0 \ldots .}}$$

$$F_1 = F(L_1, M_1, N_1, \ldots . ; X_0, Y_0, Z_0 \ldots .).$$

Nu moeten $x, y, z \ldots$ zoodanig worden gekozen, dat:

$$\Sigma \left(\frac{l_1^{\,2}}{m_{l_1}^{\,2}} + \frac{m_1^{\,2}}{m_{m_1}^{\,2}} + \frac{n_1^{\,2}}{m_{n_1}^{\,2}} + \ldots . \right) = min.\ ^{1}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

De vraag is nu: wanneer bekend zijn de coëfficiënten $X, Y, Z \ldots$, welke fouten $l_1, m_1, n_1 \ldots$ behooren dan bij eene waarneming $L_1, M_1, N_1 \ldots$. Blijkbaar kunnen verschillende bij elkander behoorende waarden $L, M, N \ldots$ die waarneming $L_1, M_1, N_1 \ldots$ tot gevolg gehad hebben, en zijn die waarden van $L, M, N \ldots$, en dus van $l_1, m_1, n_1 \ldots$ het meest waarschijnlijk, die zoodanig zijn, dat:

$$\frac{l_1^{\,2}}{m_{l_1}^{\,2}} + \frac{m_1^{\,2}}{m_{m_1}^{\,2}} + \frac{n_1^{\,2}}{m_{n_1}^{\,2}} \ldots . = min.,$$

terwijl de betrekking bestaat:

$$\boldsymbol{L}_1 l_1 + \boldsymbol{M}_1 m_1 + \boldsymbol{N}_1 n_1 + \ldots . = \eta_1 = constant.$$

Men vind dan $l_1, m_1, n_1 \ldots$ uit:

$$\frac{l_1}{m_{l_1}^{\,2}} + K . \boldsymbol{L}_1 = 0$$

$$\frac{m_1}{m_{m_1}^{\,2}} + K . \boldsymbol{M}_1 = 0$$

$$\frac{n_1}{m_{n_1}^{\,2}} + K . \boldsymbol{N}_1 = 0$$

$$. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .$$

---

[1]) Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, p. 16 beschouwt de vergelijkingen:

$$u = f(A, B, C, r, s, t \ldots .)$$

waarin „$r, s \ldots .$, dikwijls ook u, aflezingen aan instrumenten bevatten", en bepaalt toch, zie p. 11, A, B, C zoodanig, dat de som der kwadraten der fouten in u zoo klein mogelijk wordt.

terwijl:

$$K = -\frac{\eta_1}{\boldsymbol{L}_1^2 m_{l_1}^2 + \boldsymbol{M}_1^2 m_{m_1}^2 + \boldsymbol{N}_1^2 m_{n_1}^2 \ldots .}$$

Hierdoor gaat (3) over in:

$$\Sigma \frac{\eta_1^2}{\boldsymbol{L}_1^2 m_{l_1}^2 + \boldsymbol{M}_1^2 m_{m_1}^2 + \boldsymbol{N}_1^2 m_{n_1}^2 \ldots .} = min. \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Voert men in het gewicht van eene waarnemingsvergelijking, waaronder men bij definitie verstaat:

$$g_1 = \frac{1}{\boldsymbol{L}_1^2 m_{l_1}^2 + \boldsymbol{M}_1^2 m_{m_1}^2 + \boldsymbol{N}_1^2 m_{n_1}^2 \ldots .} \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

dan kan (4) geschreven worden:

$$\Sigma g_1 \eta_1^2 = min.,$$

en worden de vergelijkingen ter bepaling van x, y, z. . . . :

$$\begin{aligned} \Sigma g_1 \boldsymbol{X}_1 \eta_1 &= 0 \\ \Sigma g_1 \boldsymbol{Y}_1 \eta_1 &= 0 \\ \Sigma g_1 \boldsymbol{Z}_1 \eta_1 &= 0 \\ &\ldots \ldots \end{aligned}$$

of:

$$\left.\begin{aligned} [g\boldsymbol{XX}]x + [g\boldsymbol{XY}]y + [g\boldsymbol{XZ}]z \ldots . + [g\boldsymbol{X}F] &= 0 \\ [g\boldsymbol{YX}]x + [g\boldsymbol{YY}]y + [g\boldsymbol{YZ}]z \ldots . + [g\boldsymbol{Y}F] &= 0 \\ [g\boldsymbol{ZX}]x + [g\boldsymbol{ZY}]y + [g\boldsymbol{ZZ}]z \ldots . + [g\boldsymbol{Z}F] &= 0 \\ \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \end{aligned}\right\} \quad . \quad (6)$$

waarin, volgens de gebruikelijke notatie:

$$\begin{aligned} [g\boldsymbol{XX}] &= g_1 \boldsymbol{X}_1^2 + g_2 \boldsymbol{X}_2^2 + \ldots . + g_n \boldsymbol{X}_n^2 \\ [g\boldsymbol{XY}] &= g_1 \boldsymbol{X}_1 \boldsymbol{Y}_1 + g_2 \boldsymbol{X}_2 \boldsymbol{Y}_2 + \ldots . + g_n \boldsymbol{X}_n \boldsymbol{Y}_n \end{aligned}$$

als n is het aantal waarnemingen.

We komen dus tot dit zeer eenvoudige resultaat, dat uit de tot de lineaire vorm gereduceerde waarnemingsvergelijkingen:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{X}_1 x + \boldsymbol{Y}_1 y + \boldsymbol{Z}_1 z + \ldots . \quad F_1 &= 0 \\ \boldsymbol{X}_2 x + \boldsymbol{Y}_2 y + \boldsymbol{Z}_2 z + \ldots . \quad F_2 &= 0 \\ &\ldots \ldots \ldots \ldots \end{aligned}$$

de normaalvergelijkingen worden afgeleid op dezelfde wijze als wanneer de grootheden F_1, F_2 . . . . direct aan de waarnemingen ontleend zijn, indien we aan elk dier waarnemingsvergelijkingen het door vergelijking (5) bepaalde gewicht toekennen [1]).

---

[1]) Voor de waarnemingsvergelijkingen, die SCHALKWIJK, Meded. No. 70, Vervolg, Zittingsverslag Juni 1901; Diss. p. 115, te behandelen heeft, n.l.:

$$PV_{20} - 1.07323 = B_{S_{20}}(d - 0.93177) + C_{S_{20}}(d^2 - 0.868),$$

waarin P en $V_{20} = \frac{1}{d}$ gemeten zijn, $B_{S_{20}}$ en $C_{S_{20}}$ volgens de methode der kleinste kwadraten te berekenen zijn, vindt men volgens (5) voor het gewicht van elke waarnemingsvergelijking:

Deze wijze van behandeling der vergelijkingen met meerdere waargenomen grootheden, komt overeen met de door ANDRADE voor twee gemeten grootheden gegeven oplossing. Zij is voor het geval dat tusschen 2 gemeten grootheden eene lineaire betrekking bestaat eenvoudiger dan de oplossing van MERRIMAN.

§ 3. Op de volgende wijze wordt gemakkelijk aangetoond dat ook de middelbare fout in het resultaat volgens de gewone regels, zooals die bij vergelijkingen met ééne gemeten grootheid toegepast worden, gevonden wordt. Uit de normaalvergelijkingen (6) volgt:

$$x = \alpha_1 F_1 + \alpha_2 F_2 + \alpha_3 F_3 \ldots . \quad + \alpha_n F_n .$$

Hier staat x uitgedrukt als functie van de gemeten grootheden $L_1, M_1, N_1 \ldots . \; L_2, M_2, N_2 \ldots .$

Men verkrijgt de middelbare fout in x uit:

$$m_x^2 = \alpha_1^2 \boldsymbol{L}_1^2 m_{l_1}^2 + \alpha_1^2 \boldsymbol{M}_1^2 m_{m_1}^2 + \alpha_1^2 \boldsymbol{N}_1^2 m_{n_1}^2 + \ldots . \alpha_2^2 \boldsymbol{L}_2^2 m_{l_2}^2 + \ldots .$$

. . . . . .

of

$$m_x^2 = \frac{\alpha_1^2}{g_1} + \frac{\alpha_2^2}{g_2} + \ldots . = \left[\frac{\alpha\alpha}{g}\right] .$$

Deze vorm is dezelfde als men verkrijgt bij waarnemingsvergelijkingen met ééne gemeten grootheid [1]), zoodat men ook nu het gewicht van het resultaat vindt uit de coëfficiënten, die in de oplossing voor $x, y, z \ldots .$ optreden, als men de grootheden $[g_1 \boldsymbol{X}_1 F_i]$ enz. in de normaalvergelijkingen onbepaald laat.

$$\frac{g_1}{\mu_0^2} = \frac{1}{P_1^2 V_{1_{20}}^2 \mu_{p_1}^2 + \{P_1 V_{1_{20}} + B_{S_{20}} d + 2 C_{S_{20}} d^2\}^2 \mu_{d_1}^2}$$

als μ_{p_1} en μ_{d_1} voorstellen de middelbare fout in de betreffende druk- en dichtheidsmeting, en μ_0 de middelbare fout voor eene meting waaraan men het gewicht 1 toekent. Stellen we $\mu_{p_1} = \mu_{d_1} = \mu_0 \left(= \frac{1}{10000}\right)$, dan wordt voor;

$$d = 6.2394 : \quad g = \frac{1}{2.23} ,$$

$$d = 53.988 : \quad g = \frac{1}{2.56} .$$

Dat in de waarde voor g, de termen met d weinig invloed zullen hebben zoolang d niet zeer groot wordt, blijkt à priori reeds uit het klein zijn der coëfficiënten $B_{S_{20}}$ en $C_{S_{20}}$ (zie SCHALKWIJK's Diss. p. 115, alwaar gevonden wordt: $B_{S_{20}} = 0.000667^1$, $C_{S_{20}} = 0.00000099^3$). Dan toch zullen waarnemingsfouten in d op het tweede lid weinig invloed hebben, en dit tweede lid als nauwkeurig bekend gesteld kunnen worden. Aangezien de waarden van PV_{20} voor de verschillende dichtheden waarbij waargenomen is betrekkelijk weinig verschillen, is aan elke waarnemingsvergelijking gelijk gewicht toegekend. Dit is des te meer gerechtvaardigd, als men bedenkt, dat de hoogere drukken nauwkeuriger zijn gemeten kunnen worden dan de lagere, daar bij de eerste de toevallige fouten in het meten der lengte van elke kwikkolom elkaar gedeeltelijk opheffen.

[1]) Zie b. v. MERRIMAN, Method of least Squares, p. p. 83 en 84.

Sterrenkunde. De Heer E. F. van de Sande Bakhuyzen biedt eene mededeeling aan: *„Over de periodiciteit met het jaargetijde in de gangen van het hoofduurwerk der sterrenwacht te Leiden,* Hohwü N°. 17." 1ste Gedeelte.

I. *Inleiding.*

1. Bij de inrichting der sterrenwacht te Leiden in 1861 werd zij toegerust met eene pendule door den Heer A. Hohwü te Amsterdam vervaardigd en door hem N°. 17 genoemd. Weldra deden nauwkeurige onderzoekingen van Kaiser, [1]) de groote regelmatigheid van haren gang kennen, waarin zij alle uurwerken overtrof, omtrent welke een onderzoek was bekend gemaakt en, terwijl zij sedert dien tijd steeds als hoofduurwerk van de sterrenwacht in gebruik is gebleven voldoet haar gang ook nu nog aan zeer hooge eischen.

Het uurwerk werd oorspronkelijk opgesteld in de meridiaanzaal der sterrenwacht aan een gemetselden pijler die op de fundeering van den meridiaancirkel opgetrokken is. De vastheid der opstelling liet dus niets te wenschen over; eene ongunstige omstandigheid was het echter dat de temperatuur hier vrij veranderlijk was en eene zeer duidelijke dagelijksche periode vertoonde, en vooral dat door het openen en sluiten der luiken geheel onregelmatige temperatuursveranderingen konden ontstaan.

Van 1861 af liep de pendule door tot 1874, zonder in dien tijd anders aangeraakt te worden dan eenmaal 's weeks voor het opwinden. In laatstgenoemd jaar bleef zij echter op den 17den Juni uit zich zelve stil staan, nadat zij ongeveer eene maand te voren eene bijzondere onregelmatigheid vertoond had.

Daar toenmaals reeds het plan bestond weldra, zoowel aan de meridiaanzaal als aan den meridiaancirkel aanzienlijke veranderingen aan te brengen, werd besloten met eene grondige reiniging en herziening van het uurwerk tot dien tijd te wachten en werd het nu slechts voorloopig gereinigd en na eenige dagen weder in gang gebracht.

De voorgenomen verbouwingen hadden plaats in de tweede helft van 1876 en in den aanvang van 1877, en in de maand Juni van dat jaar was alles wederom gereed en werd ook pendule Hohwü 17 weder opgesteld. Wel was er door H. G. v. d. Sande Bakhuyzen over gedacht haar nu tevens eene betere plaatsing buiten de meri-

---

[1]) F. Kaiser, Onderzoekingen omtrent den gang van het hoofduurwerk der sterrenwacht te Leiden, de pendule Hohwü N°. 17. *Versl. en Meded. K. Akad. Amsterdam D. XVII, 1865.*

F. Kaiser, Untersuchungen über den Gang der Hauptuhr der Sternwarte in Leiden, Hohwü N°. 17. *Astr. Nachr.* N°. 1502.

diaanzaal te bezorgen, doch dit was voor het oogenblik aan te veel bezwaren onderhevig en er werd alleen getracht door het aanbrengen buiten om de pendule van eene tweede houten kast de temperatuurs-schommelingen te verminderen. [1])

Op de sterrenwacht was intusschen voor de meridiaanwaarnemingen de registreermethode algemeen in gebruik gekomen. Daar het echter telkens gebleken was, dat de aanwezigheid eener stroombreker-inrichting aan een uurwerk de regelmatigheid van zijnen gang vermindert, terwijl door ons gevonden was dat de vergelijking van twee pendules door seinen met de hand gegeven met groote nauwkeurigheid kan geschieden [2]), werd de normaalpendule van Hohwü niet tevens voor het registreeren ingericht, doch werd deze functie aan de pendule van Knoblich overgelaten.

Nadat op 26 November 1877 de pendule nog even stil gehouden was om haar tikken beter gelijk te maken, heeft zij daarna onafgebroken doorgeloopen tot Augustus 1898, toen wederom van eene verbouwing van de meridiaanzaal gebruik werd gemaakt om de pendule door den Heer Hohwü te doen reinigen en herzien.

Toen in December daaraanvolgend de pendule weder opgesteld werd, werd tevens gevolg gegeven aan het vroegere voornemen om haar uit de meridiaanzaal te verwijderen en aan den pijler van den grooten refractor op te hangen. Ten einde echter de standvastigheid der temperatuur nog beter te waarborgen, werd door H. G. van de Sande Bakhuyzen besloten in dien pijler in de groote vestibule der sterrenwacht eene nis te doen uithouwen en daarin de pendule te plaatsen.

Sedert ruim 3 jaren hangt nu de pendule Hohwü N° 17 op deze nieuwe plaats. Zij is daar even als in de vorige periode omgeven door eene dubbele houten kast en de nis zelve is door een glazen deur afgesloten. Hier zij reeds opgemerkt dat door deze inrichting op zeer volkomen wijze het doel bereikt is snelle temperatuursveranderingen geheel uit te sluiten.

2. In 1887 werd door den Heer Wilterdink voor een bijzonder

---

[1]) Tevens werd aan den slinger een spiegeltje aangebracht om de slingerwijdte nauwkeuriger te kunnen bepalen. Zie: H. G. van de Sande Bakhuyzen, *Verslag van den staat der sterrenwacht te Leiden* 1876—1877, pag. 12.

[2]) Uit op een groot aantal dagen door de beide waarnemers Wilterdink en E. F. van de Sande Bakhuyzen onmiddellijk na elkander gegeven reeksen van vergelijkingsseinen, volgt als Midb. Fout der gemiddelde uitkomst van eene reeks van omstreeks 24 seinen, de variatie der constante fout gedurende een tijdsverloop van ongeveer eene maand ingesloten, $\pm$ 0^s.0077.

doel een onderzoek uitgevoerd omtrent den gang der pendule Hohwü 17 gedurende het tijdvak 1886 Januari tot 1887 Juli, en het bleek hem toen dat, terwijl na herleiding voor temperatuur en barometerstand de gemiddelde zomer- en de gemiddelde wintergang met elkander in zeer goede overeenstemming kwamen, tusschen de halve jaren Januari—Juni en Juli—December een duidelijk systematisch verschil over bleef.

Hij vond nl.

		Waarn.—Rek.
1886	Januari—Juni	+ 0^s.045
	Juli—December	— 0 .03
1887	Januari—Juni	+ 0 .035.

Toen daarop in 1890 door mij de definitieve bewerking der tijdsbepalingen en der gangen van de pendule voor het tijdvak 1877—1882 ondernomen werd, wilde ik nagaan of zich ook hier iets dergelijks zou vertoonen, en nu vond ik niet alleen dat de jaren 1878—1882 (vóór 1878 Mei was de gang nog te onregelmatig) in dit opzicht geheel met 1886—87 overeenstemden, doch, het verschijnsel nader onderzoekende, bleek mij dat in de voor temperatuur verbeterde gangen eene regelmatige periodiciteit met het jaargetijde over bleef die nu — zooals natuurlijk het geval moest zijn — hare maxima vertoonde in April en October bij gelijke temperaturen, en die eene totale amplitude had van ongeveer 0^s.10.

Mijn onderzoek, waarvan de uitkomsten kortelijk medegedeeld zijn in „*Verslag van den staat der sterrenwacht te Leiden* 1889—1890" pag. 14—15, nu in dezelfde richting verder voortzettende, en eensdeels uitstrekkende over de jaren 1882—1890 (naar voorloopige uitkomsten der tijdsbepalingen), anderdeels over de jaren 1862—1864 (naar de uitkomsten van het onderzoek van Kaiser in *Astr. Nachr*, N°. 1502), kon ik in beide tijdvakken denzelfden onverklaarden invloed van het jaargetijde aantoonen.

Na 1890 bleef dit onderzoek rusten tot in het voorgaande jaar. De pendule was intusschen naar hare nieuwe standplaats overgebracht, en het bleek nu dat, hoewel de aard der temperatuursveranderingen zeer gewijzigd was, de periodiciteit in den gang der pendule met het jaargetijde nagenoeg op dezelfde wijze optrad als vroeger en hare afwijking van de jaarlijksche periodiciteit der temperatuur zeker niet minder duidelijk was geworden. [1])

Het bleek dus dat wij hier niet te doen hebben met den invloed

---

[1]) Zie ook „Verslag van den staat der sterrenwacht te Leiden 1898—1900 pag. 12—13.

van toevallige omstandigheden, die zich wijzigen kunnen bij reiniging van het uurwerk, of ook van zulke die afhangen van den bijzonderen aard der temperatuurswisselingen, waaraan de pendule onderworpen is, doch dat het gevonden verschijnsel een dieperen grond moet hebben.

Het scheen daarom van belang de wijze waarop het zich in de drie tijdvakken : vóór en na de reiniging in 1877 en ná de reiniging en verplaatsing in 1898, vertoond heeft aan een nieuw en die geheele tijdvakken omvattend onderzoek te onderwerpen, en het zijn de uitkomsten van dit onderzoek die ik mij veroorloof hierbij mede te deelen.

Ik heb mij daarbij bepaald tot de uitkomsten die zich laten afleiden uit de gemiddelde dagelijksche gangen in tijdvakken van ongeveer een maand; het is dan niet noodig dat de aan het onderzoek ten grondslag gelegde tijdsbepalingen met de grootste nauwkeurigheid berekend zijn. Op deze wijze heb ik 1°. onderzocht het tijdvak 1877—1898, 2°. het tijdvak 1862—1874, 3°. het tijdvak 1899—1902. De uitkomsten voor die drie tijdvakken worden achtereenvolgens medegedeeld, terwijl daarna een onderzoek der waargenomen slingerwijdten in het tijdvak 1877—1898, voor zoover hare periodiciteit met het jaargetijde betreft, besproken wordt en eindelijk de verschillende uitkomsten onderling vergeleken worden.

Door mijne beperking tot de uitkomsten der maandelijksche gangen wordt het vraagstuk slechts van ééne zijde bezien. Intusschen is door den Heer Weeder eene definitieve bewerking van alle tijdsbepalingen in het tijdvak 1882—1898 uitgevoerd en zijn nu door hem onderzoekingen ondernomen omtrent de gangen der pendule gedurende korte tijdvakken. Het is te verwachten dat, wanneer deze onderzoekingen voltooid zijn, de vergelijking van zijne uitkomsten met de mijne ook op het hier besproken verschijnsel nader licht zal kunnen werpen.

Eerst zeer onlangs, toen ik, nadat mijn onderzoek grootendeels voltooid was, de berekeningen nader bestudeerde, die Kaiser in de laatste jaren zijns levens omtrent pendule Hohwü N°. 17 heeft uitgevoerd en die in handschrift op de sterrenwacht aanwezig zijn, bespeurde ik dat hem reeds in het jaar 1870 de hier besproken bijzondere invloed van het jaargetijde als een merkwaardig verschijnsel opgevallen was. Ik vond in de eerste plaats eene samenstelling der maandmiddentallen der voor barometerstand en temperatuur herleide gangen, waaruit, door vereeniging der overeenkomstige maanden, gemiddelde uitkomsten voor de jaren 1862 tot 1870 gevormd waren, welke eene periodiciteit met maxima in Mei en October en eene totale amplitude van 0ˢ.09 duidelijk aantoonen. In de tweede plaats vond ik middentallen voor de halve jaren Februari

tot Juli en Augustus tot Januari voor ieder der jaren 1863 tot 1870. De verschillen tusschen de beide halve jaren loopen van + 0.^{s}026 tot + 0.^{s}048 en KAISER voegt aan deze samenstelling de opmerking toe, dat de beide halve jaren alleen daarin verschillen, dat in het eene de algemeene gang der temperatuur stijgende, in het andere dalende is.

II. *Het tijdvak* 1877—1898.

3. De aan het onderzoek ten grondslag gelegde standen der pendule werden voor het tijdvak 1877—1882 Maart ontleend aan de definitieve bewerking der tijdsbepalingen in dat tijdvak, daarna, daar de uitkomsten van den Heer WEEDER in het voorgaande jaar nog niet gereed waren, aan de voorloopige uitkomsten, die onmiddellijk na de waarneming berekend waren. Alleen heb ik nog in enkele gevallen kleine verbeteringen aangebracht voor het later beter bekend geworden persoonlijke verschil tusschen de waarnemers. Steeds werden tijdsbepalingen gebruikt zoo dicht mogelijk bij den aanvang van iedere maand gelegen.

De voor het onderzoek benoodigde gemiddelde temperaturen en barometerstanden werden op de volgende wijze afgeleid.

De temperatuur was 5 maal daags: te 8^u. 's morgens, 12^u. 's middags en verder te 4^u, te 8^u. en te middernacht afgelezen aan twee in de pendulekast opgehangen thermometers, een op de hoogte van het bovendeel van den slinger, de tweede op de hoogte van het kwikvat. De thermometers hadden schalen naar RÉAUMUR, en waren verdeeld in volle graden.

Gaan wij vooreerst na hoe de uitkomsten volgens beide thermometers zich tot elkander verhouden. De aflezingen der jaren 1878, 1879, 1884 en 1885 werden in dit opzicht onderzocht en hieronder volgen voor ieder dier 4 jaren de maandmiddentallen der verschillen tusschen beide thermometers, na verbetering voor de fouten hunner nulpunten, in den zin: bovenste therm. — onderste, benevens de gemiddelde uitkomsten voor de 4 jaren tezamen. (Zie tabel pag. 24).

Het blijkt dus dat er tusschen beide temperaturen een standvastig verschil van ongeveer + 0°.2 bestaat, en ook schijnt er een geringe gang met het jaargetijde aanwezig te zijn. Later zal nog op deze kleine verschillen tusschen de afzonderlijke maanden worden teruggekomen en zal de invloed besproken worden, die zij, *zoo zij reëel zijn*, op den gang der pendule kunnen gehad hebben.

Voor het verdere onderzoek werden uitsluitend de aflezingen van den bovensten thermometer gebruikt en daaruit werden eerst dagmiddentallen — de dag gerekend van middernacht tot middernacht —

	1878	1879	1884	1885	Midden
Januari.....	+ 0.16	+ 0.12	+ 0.19	+ 0.16	+ 0.16
Februari ...	+ 0.18	+ 0.16	+ 0.19	+ 0.21	+ 0.18
Maart.....	+ 0.20	+ 0.21	+ 0.22	+ 0.20	+ 0.21
April.....	+ 0.33	+ 0.25	+ 0.24	+ 0.27	+ 0.27
Mei	+ 0.28	+ 0.29	+ 0.27	+ 0.24	+ 0.27
Juni.....	+ 0.29	+ 0.26	+ 0.26	+ 0.29	+ 0.28
Juli	+ 0.26	+ 0.24	+ 0.25	+ 0.28	+ 0.26
Augustus ..	+ 0.22	+ 0.22	+ 0.27	+ 0.25	+ 0.24
September ..	+ 0.21	+ 0.20	+ 0.22	+ 0.22	+ 0.21
October.....	+ 0.18	+ 0.19	+ 0.20	+ 0.19	+ 0.19
November...	+ 0.16	+ 0.18	+ 0.20	+ 0.18	+ 0.18
December...	+ 0.13	+ 0.18	+ 0.18	+ 0.17	+ 0.16

afgeleid [1]), daarna middentallen voor de beschouwde tijdsruimten van omstreeks een maand. De verbetering voor nulpuntsfout, die voor de geheele periode standvastig en = — 0°.6 aangenomen worden kan, werd niet aangebracht.

De barometerstanden werden tot op 1886 Mei geheel op dezelfde wijze afgelezen en berekend, als de temperaturen; de aflezingen geschiedden aan een kwikbarometer welke in de meridiaanzaal aan denzelfden pijler was opgehangen, waaraan de pendule bevestigd was. Na dien tijd werd gebruik gemaakt van een barograaf van Richard boven op den zelfden pijler geplaatst, wiens correcties bepaald werden door middel van den kwikbarometer [2]). De dagmiddentallen werden nu bepaald door integratie door middel van een planimeter van Amsler.

De correcties der gebruikte kwikbarometers zelven (achtereenvolgens waren 3 bakbarometers in gebruik; wegens reinigingen en nieuwe vulling zijn echter 7 tijdvakken te onderscheiden) zijn bepaald door onderlinge vergelijkingen, door vergelijkingen met gelijktijdige aflezingen van den barometer van het Meteorologisch Instituut te Utrecht en ten slotte door vergelijkingen met den in 1890 voor de sterrenwacht

---

[1]) Het midden werd genomen der aflezingen te 12^u, 20^u, 4^u en 12^u, aan de beide uitersten half gewicht gevende.

[2]) Voor iedere wekelijksche strook werd de correctie standvastig aangenomen en afgeleid uit een of twee aflezingen van den kwikbarometer per dag.

aangeschafte Normaal Hevel-bak-barometer van Fuess. Daar echter vóór 1890 geene verbeteringen waren aangebracht en de verwaarloosde correcties steeds nagenoeg + 0.3 Mm. hadden bedragen, werden ook later alle aflezingen herleid op: Normaal barometer — 0.3 Mm.

De barometeraflezingen werden niet op 0° herleid. Dit werd opzettelijk nagelaten, want, hoewel de daardoor veroorzaakte fouten volstrekt niet mogen verwaarloosd worden — bij 760^{Mm} bedraagt de invloed van 1° Réaum. 0.15 Mm. —, zoo wordt hun invloed op den gang der pendule nagenoeg volkomen daardoor gecompenseerd, dat men nu ook een invloed van de temperatuur op den gang vindt, die van den waren afwijkt. Daarbij wordt ondersteld dat pendule en barometer steeds dezelfde temperatuur bezitten, wat in ons geval nagenoeg verwezenlijkt is. [1]) Men verwaarloost dan alleen het verschil tusschen den invloed eener zelfde temperatuur op hooge en lage barometerstanden, dat uiterst klein is.

4. De waargenomen gangen werden vooreerst op 760^{Mm} barometerstand en + 10° R. herleid door middel van vroeger bepaalde waarden der coëfficiënten b en c in de formule:

$$\text{Dag. Gang} = a + b\,(h - 760) + c\,(t - 10°)$$
$$b = + 0^{s}.0140$$
$$c = - 0\ .0268$$

De waarde der coëfficiënt b werd afgeleid uit een streng onderzoek der periode 1877—1882, waarbij alleen gangen bij hooge en lage barometerstanden gedurende eene zelfde maand met elkander vergeleken werden, en moet zeer dicht bij de waarheid komen. Bij alle onderzoekingen, niet alleen omtrent Hohwü N°. 17, maar ook omtrent andere pendules met soortgelijken en zelfs met afwijkenden vorm van den slinger, zijn steeds barometercoëfficiënten van nagenoeg hetzelfde bedrag gevonden, en het is hoogst onwaarschijnlijk dat hare waarde zich bij eene zelfde pendule met den tijd zou kunnen wijzigen.

De waarde $b = + 0^{s}.0140$ is dus als definitief beschouwd en ik heb niet getracht haar nog te verbeteren.

In de volgende tabel zijn voor elke maand van 1877 December tot 1898 Juli, de gemiddelde waargenomen dagelijksche gangen, de gemiddelde barometerstanden en temperaturen en daarna in de kolom „Gered. D. G. I" de volgens bovenstaande formule op 760^{Mm} en + 10° herleide gangen opgenomen. Van de beide laatste kolommen kan de beteekenis eerst later aangegeven worden.

---

[1]) Zie ook hieromtrent de opgaven bij het onderzoek der periode 1862—1874.

	Waarg. D. G.	Bar.	Temp.	Gered. D. G. I	Gered. D. G. II	W.—R.
	s			s		
1877 Dec.	+ 0.144	760.7	+ 4 4	— 0.016		
1878 Jan.	0.241	66.8	3.9	— 0.016		
Febr.	0.191	67.7	6.1	— 0.020		
Maart	0.163	59.4	4.9	+ 0.034		
April	0.148	59.5	8.6	0.118		
Mei	0.106	58.9	11.2	0.152		
Juni	0.135	62.0	13 7	0.206		
Juli	0.100	63.4	14.7	0.179		
Aug.	0.038	58.3	14.6	0.184		
Sept.	0.103	62.5	13.0	0.149		
Oct.	0.043	56.9	9.6	0.077		
Nov.	0.062	53.9	5.4	0.025	s + 0.112	+ 8
Dec.	0.151	54.4	2.5	0.030	097	— 13
1879 Jan.	0 344	61.6	1.6	0.097	144	+ 28
Febr.	0.145	50.9	2.8	0.079	106	— 16
Maart	0.326	62.2	4.1	0.137	149	+ 21
April	0.151	53.6	6.3	0.144	146	+ 12
Mei	0.241	62.6	8.3	0.161	161	+ 20
Juni	0.084	59.5	12.8	0.165	163	+ 16
Juli	0.024	58.1	13.1	0.133	145	— 8
Aug.	0.039	61.3	14.0	0.127	158	— 1
Sept.	0.061	62.6	12.3	0 088	153	— 12
Oct.	0.139	65.2	9.1	0.042	141	— 30
Nov.	0.301	64.7	+ 4.6	0.092	181	+ 4
Dec.	0.598	69.3	— 0.3	[0.191]		
1880 Jan.	0.529	71.5	+ 1.7	[0.145]	179	— 10
Febr.	0.203	56.6	4.5	0.102	126	— 70
Maart	0.321	65.6	6.2	0.141	148	— 54
April	0.214	60.8	8.4	0.158	156	— 52
Mei	0.245	64.1	9.8	0.183	180	— 34
Juni	0 078	60 2	12.8	0.149	147	— 73
Juli	0.070	61.0	14.1	0.167	177	— 48

	Waarg. D. G.	Bar.	Temp.	Gered. D. G. I	Gered. D. G. II	W.—R.
	s			s	s	
1880 Aug.	+ 0.111	763.3	+ 15.4	+ 0.208	+ 0.236	+ 6
Sept.	0.080	62.0	13.8	0.152	214	— 21
Oct.	0.171	60.0	9.1	0.147	246	+ 7
Nov.	0.314	61.2	5.7	0.183	269	+ 27
Dec.	0.279	58.7	5 9	0.189	249	+ 6
1881 Jan.	0.471	58.7	0.4	[0.233]	244	0
Febr.	0.333	58.2	3.1	0.174	201	— 43
Maart	0.375	59.2	5.1	0.255	265	+ 21
April	0.361	61.1	6.8	0.258	259	+ 16
Mei	0.306	65.5	10 4	0.239	229	— 13
Juni	0.226	62.6	12 3	0.250	238	— 2
Juli	0.180	63.7	15.0	0.264	252	+ 15
Aug.	0.073	58.0	13.4	0.191	209	— 26.
Sept.	0.128	62.2	12.0	0.152	208	— 24
Oct.	0.217	61.8	7.4	0.124	231	+ 2
Nov.	0.272	63.0	7.3	0.158	245	+ 19
Dec.	0.322	62.7	4.6	0.140	215	— 8
1882 Jan.	0.479	71 0	4.2	0.170	225	+ 5
Febr.	0.499	71.0	3.5	0.171	213	— 4
Maart	0.352	64.5	7.0	0.208	219	+ 5
April	0.189	57.7	8.1	0.171	171	— 40
Mei	0 250	64.6	11.3	0.221	206	— 1
Juni	0.135	60.7	12.5	0.192	179	— 25
Juli	0.113	60.9	13.9	0.205	199	— 2
Aug.	0.086	59.7	13.6	0.187	204	+ 7
Sept.	0.105	59.8	12.0	0.162	218	+ 24
Oct.	0.087	59.1	9.3	0.081	178	— 13
Nov.	0.113	54.1	6.1	0.091	185	— 2
Dec.	0.156	54.0	4.3	0.087	164	— 20
1883 Jan.	0.309	60.9	3.5	0.122	181	0
Febr.	0.361	66.4	5.2	0.142	175	— 3
Maart	0.349	59:8	3.3	0.172	202	+ 27

	Waarg. D. G.	Bar.	Temp.	Gered. D. G. I	Gered. D. G. II	W.—R.
	s			s	s	
1883 April	+ 0.301	761.1	+ 7.7	+ 0.223	+ 0.225	+ 53
Mei	0.203	62.4	11.0	0.196	183	+ 15
Juni	0.134	62 6	13.0	0.178	163	— 2
Juli	0.053	59.2	13 9	0.169	163	+ 1
Aug.	0.107	63.8	13.9	0.159	174	+ 16
Sept.	0 020	59 5	12.7	0.099	151	— 4
Oct.	0.050	60.0	9.8	0.045	139	— 13
Nov.	0.078	59.0	7 3	0.020	107	— 41
Dec.	0.254	64.2	4.9	0.058	132	— 13
1884 Jan.	0.212	63.1	5.9	0.058	105	— 37
Febr.	0.242	62.1	5.0	0.078	112	— 28
Maart	0.221	61.0	6.6	0.116	129	— 9
April	0.182	57.3	7.5	0.153	156	+ 18
Mei	0.205	64.0	11.2	0.181	172	+ 32
Juni	0.150	63.9	12.1	0.151	147	+ 3
Juli	0.052	62.7	15.6	0.164	164	+ 15
Aug.	0.087	64.3	15.7	0.179	199	+ 44
Sept.	0.078	63.6	13.8	0.130	187	+ 27
Oct.	0 104	62.4	10.1	0.073	169	+ 4
Nov.	0.323	65.9	5.7	0.125	214	+ 44
Dec.	0.272	59.0	4.4	0.136	203	+ 28
1885 Jan.	0.403	58.8	1.4	[0.190]	212	+ 32
Febr.	0.262	57.2	5.6	0.183	208	+ 23
Maart	0.399	63.6	4.8	0.210	224	+ 34
April	0.201	56.5	8.7	0.215	212	+ 17
Mei	0.148	58.1	9.2	0.154	153	— 47
Juni	0.151	63.6	13.2	0.187	194	— 11
Juli	0.191	67.7	14.5	0.204	225	+ 15
Aug.	0.117	61.9	12.9	0.168	210	— 4
Sept.	0.097	60.3	11.7	0.138	211	— 8
Oct.	0.031	54.2	8.8	0.080	180	— 43
Nov.	0.305	60.5	4.8	0.159	239	+ 11

	Waarg. D. G.	Bar.	Temp.	Gered. D. G. I	Gered. D. G. II	W.—R.
	s			s	s	
1885 Dec.	+ 0.422	765.1	+ 4.3	+ 0.197	+ 0.251	+ 19
1886 Jan.	0.313	51.6	2.3	0.225	257	+ 21
Febr.	0.505	63.4	1.5	0.229	244	+ 5
Maart	0.451	63.6	5.0	0.267	269	+ 26
April	0.353	61.7	7.4	0.259	256	+ 10
Mei	0.250	61.3	11.4	0.269	268	+ 18
Juni	0 207	61.6	12.2	0.244	251	— 2
Juli	0 123	61.4	14.4	0.221	242	— 14
Aug.	0.123	63.0	14.4	0.199	241	— 19
Sept.	0.126	64.1	14.1	0.178	251	— 12
Oct.	0.117	59.1	9.9	0.127	227	— 39
Nov.	0.197	59.0	7.3	0.139	219	— 50
Dec.	0.236	52.1	3.7	[0.178]	215	— 57
1887 Jan.	0.492	63.3	1.4	[0.215]	247	— 27
Febr.	0.595	70.4	2.9	0.259	287	+ 11
Maart	0 437	62.1	3.8	0.241	257	— 21
April	0.394	62.2	6.6	0.272	281	+ 1
Mei	0.257	61.3	9.7	0.230	239	— 43
Juni	0.296	69.0	13.1	0.253	269	— 15
Juli	0.200	64.4	15.0	0.272	300	+ 14
Aug.	0.195	62.4	14.0	0.268	310	+ 22
Sept.	0.181	61.7	12.3	0.219	273	— 16
Oct.	0.307	61.4	8.0	0.233	294	+ 5
Nov.	0.304	56.4	5.5	0.233	294	+ 4
Dec.	0.384	55.9	3.5	0.268	322	+ 32
1888 Jan.	0.583	67.6	2.3	[0.271]	305	+ 15
Febr.	0.530	59.3	1.3	[0.307]	292	+ 2
Maart	0.325	50.9	3.3	0.273	289	— 1
April	0.391	59.2	6.6	0.311	320	+ 30
Mei	0.384	64.9	10.2	0.320	329	+ 39
Juni	0.188	60.0	13.4	0.279	295	+ 5
Juli	0.115	57.8	13.0	0.226	254	— 36

	Waarg. D. G.	Bar.	Temp.	Gered. D. G. I	Gered. D. G. II	W. R.
1888 Aug.	+ 0.188	763 6	+ 13 1	+ 0.221	+ 0.263	— 27
Sept.	0.257	66 2	11.9	0.221	275	— 15
Oct.	0.304	62.6	8.2	0.220	281	— 9
Nov.	0.333	59.4	5.9	0.231	292	+ 2
Dec.	0.415	63.0	4.7	0.231	285	— 5
1889 Jan.	0.544	66.5	2.6	0 255	297	+ 7
Febr.	0.420	57.3	3.1	[0.273]	296	+ 6
Maart	0.437	60.6	4.4	0.279	295	+ 5
April	0.270	56.0	7.6	0.262	271	— 19
Mei	0.204	59.7	13.0	0.289	298	+ 8
Juni	0.216	64.1	15 0	0.292	308	+ 18
Juli	0.150	60 3	14.0	0.252	280	— 10
Aug.	0.133	59 3	13.6	0.239	281	— 9
Sept.	0.232	63.1	12.2	0.247	301	+ 11
Oct.	0.181	55.7	8.8	0.210	271	— 19
Nov.	0.408	66.9	6.4	0.215	276	— 14
Dec.	0.518	66 1	2.9	0.242	296	+ 6
1890 Jan.	0.420	60.9	4.3	0.254	296	+ 6
Febr.	0.589	67.4	2 6	0.287	315	+ 25
Maart	0.324	57.1	6.1	0.260	276	— 14
April	0.282	55.5	7.2	0.270	279	— 10
Mei	0.226	58.4	11.4	0 285	294	+ 5
Juni	0.282	63.6	12.4	0.295	311	+ 23
Juli	0.199	60.0	13.7	0.299	327	+ 40
Aug.	0.180	61.3	13.5	0.256	298	+ 13
Sept.	0.264	66.8	13.1	0.251	305	+ 22
Oct.	0.283	63.4	9.6	0.225	286	+ 5
Nov.	0.245	57.8	+ 7.1	0.198	259	— 19
Dec.	0.677	63.3	— 0.8	[0.340]		
1891 Jan.	0.711	64.8	— 0.2.	[0.368]		
Febr.	0.620	73.2	+ 3.3	0.256	284	+ 15
Maart	0.320	56 8	4.7	0.223	239	— 28

	Waarg. D. G.	Bar.	Temp.	Gered. D. G. I	Gered. D. G. II	W.—R.
	s			s	s	
1891 April	+ 0.360	760.8	+ 5 8	+ 0.236	+ 0.245	— 20
Mei	0.183	57.0	9.6	0 215	224	— 40
Juni	0.184	63.1	13.1	0.223	239	— 24
Juli	0.158	62.2	14.3	0.242	270	+ 7
Aug.	0.111	58.0	13 3	0.227	269	+ 7
Sept.	0.125	63.7	13.4	0.164	218	— 44
Oct.	0.136	57.4	10.9	0.198	259	— 3
Nov.	0.356	61.3	5.6	0.220	281	+ 19
Dec.	0.424	62 2	4.2	[0.238]	262	0
1892 Jan.	0.382	57.3	2.6	[0.221]	237	— 25
Febr.	0.326	56.6	3.6	0.202	230	— 32
Maart	0.466	63.0	3.3	[0.244]	255	— 7
April	0.375	61.3	7.3	0.285	294	+ 32
Mei	0.296	62.4	9.9	0.261	266	+ 4
Juni	0.220	62.8	12.7	0.253	254	— 8
Juli	0.172	63.6	13.7	0.221	231	— 31
Aug.	0.153	62.6	14.6	0.239	259	— 3
Sept.	0.169	62.7	13.0	0.212	250	— 12
Oct.	0.148	55.3	9.2	0.192	251	— 11
Nov.	0.263	62.3	7.7	0.169	234	— 28
Dec.	0.382	61.5	4.2	[0.206]	259	— 3
1893 Jan.	0 568	63.1	0.6	[0.272]		
Febr.	0.313	56.2	4.3	0.214	258	— 4
Maart	0.391	64.7	6.1	0.221	247	— 15
April	0.428	67.1	9.2	0.307	314	+ 52
Mei	0.275	64.2	11.7	0.263	261	— 1
Juni	0.250	63.7	13.5	0.292	290	+ 28
Juli	0.153	60.7	14.9	0.274	279	+ 17
Aug.	0.168	64.9	15.5	0.248	265	+ 3
Sept.	0.1 4	59.5	12.6	0.260	300	+ 38
Oct.	0.213	60.1	10.6	0.227	281	+ 19
Nov.	0.333	60.9	5.7	0.204	276	+ 14

	Waarg. D. G.	Bar.	Temp.	Gered. D. G. I	Gered. D. G. II	W.—R.
	s			s	s	
1893 Dec.	+ 0.390	762.2	+ 5.0	+ 0.224	+ 0.292	+ 30
1894 Jan.	0.459	61.3	2.5	[0.239]	278	+ 16
Febr.	0.431	62.1	4.2	[0.247]	274	+ 12
Maart	0.348	61.7	6.2	0.223	248	— 14
April	0.263	60.5	9.9	0.253	258	— 4
Mei	0.293	60.2	10.5	0.302	296	+ 34
Juni	0.252	62.6	12.0	0.269	258	— 4
Juli	0 139	60.9	15.0	0.260	237	— 25
Aug.	0.136	61.2	13.8	0 220	221	— 41
Sept.	0.246	64.7	11.9	0.232	260	— 2
Oct.	0.221	60.9	9.3	0.190	246	— 16
Nov.	0.297	63.4	7.5	0.182	253	— 9
Dec.	0.310	60.0	4.7	0.168	254	— 7
1895 Jan.	0.320	54.3	1.8	[0.181]	268	+ 8
Febr.	0.562	61.3	0.0	[0.275]	227	— 32
Maart	0.247	56.2	4.6	0.156	205	— 53
April	0.250	60.8	8.6	0.201	211	— 45
Mei	0.296	64 0	11.1	0.270	260	+ 6
Juni	0.273	64 6	13.6	0.306	282	+ 31
Juli	0.141	60.2	14.6	0.261	241	— 8
Aug.	0.133	61.1	14.6	0.241	235	— 11
Sept.	0.238	67.4	14.2	0.248	257	+ 14
Oct.	0 190	58.4	9.7	0.203	256	+ 16
Nov.	0.291	61.1	6.9	0.191	267	+ 29
Dec.	0.273	55.3	4 2	0.183	273	+ 38
1896 Jan.	0.458	68.9	3.3	0.155	241	+ 9
Febr.	0.481	72.4	4.2	0.152	216	— 14
Maart	0.279	58.5	5.9	0 190	229	+ 02
April	0.359	64.3	7.6	0 234	252	+ 28
Mei	0.356	66 2	10.0	0.269	267	+ 46
Juni	0.171	62.7	14.2	0.248	219	+ 1
Juli	0.166	64.1	14.9	0.239	217	+ 2

	Waarg. D. G.	Bar.	Temp.	Gered. D. G. I	Gered. D. G. II	W.—R.
	s			s	s	
1896 Aug.	+ 0.156	762 7	+ 14.0	+ 0.226	+ 0.225	+ 12
Sept.	0.089	57.8	13.2	0.206	224	+ 14
Oct.	0.148	57.2	9.5	0.173	228	+ 21
Nov.	0 289	62.1	5.7	0.145	230	+ 25
Dec.	0.248	58.8	3.1	0.081	180	— 23
1897 Jan.	0.300	58.4	2.1	0 111	206	+ 04
Febr.	0 312	63.3	4.5	0.119	188	— 14
Maart	0.161	55.2	6.4	0.130	184	— 17
April	0 224	60 7	8.1	0 163	203	+ 2
Mei	0.191	61.4	10.9	0.195	212	+ 11
Juni	0.170	63.8	13.8	0 218	212	+ 11
Juli	0.129	63.6	14.8	0 206	192	— 9
Aug.	0.034	59.1	14.7	0 172	158	— 43
Sept.	0.174	64.1	12.0	0.170	178	— 23
Oct.	0.329	67.5	9 2	0.203	234	+ 33
Nov.	0.388	66 6	6.1	0.191	247	+ 46
Dec.	0.340	62.3	4.1	0.148	220	+ 19
1898 Jan.	0 367	70.0	5.5	0 106	167	— 34
Febr.	0 216	58 1	4.9	0.106	172	— 29
Maart	0.248	58 6	5.0	0.133	198	— 3
April	0.221	60.5	8 8	0 182	216	+ 15
Mei	0 185	58 3	10 1	0.211	235	+ 34
Juni	0.174	63.5	13.1	0.207	206	+ 5
Juli	0.181	64.8	13.4	0.205	202	+ 1

Uit deze tabel blijkt duidelijk dat de gang der pendule zich, zooals wel steeds het geval zal zijn, gedurende de eerste maanden na het weder in dienst stellen nog vrij sterk veranderd heeft en men kan tevens zien dat eerst ongeveer 10 jaren later de grootste regelmatigheid bereikt geworden is. In de allerlaatste jaren echter werd de gang der pendule weder iets minder regelmatig, wat zich vooral in de gangen gedurende korte tijdsruimten openbaarde. Bij het uiteennemen van het uurwerk in 1898 bleek dan ook dat daarmede wat te

lang gewacht was; de tappen der raderen bleken duidelijk aangetast te zijn en op de ophangveer bevond zich een klein gelukkig niet diep roestvlekje.

Verder ziet men in de herleide gangen vrij sterke afwijkingen daar waar de temperatuur beneden 0° was gedaald. Onder de maandmiddentallen is dit vooral duidelijk in die voor de maanden 1890 December en 1891 Januari, toen de temperatuur zich bijna den geheelen tijd onder 0° bevond. Men zou kunnen meenen dat dit verschijnsel op het bestaan wees van een term afhankelijk van het kwadraat der afwijking van de temperatuur van eene middelwaarde, welke term hare verklaring zou kunnen vinden in een invloed der temperatuur op de elasticiteit der ophangveer [1]).

Het bleek echter, en zal hierna nog nader aangetoond worden, dat, zoolang de temperatuur der pendule boven 0° blijft, de maandmiddentallen zeer weinig van een kwadratischen invloed verraden, en het schijnt wel dat omstreeks 0° de temperatuur-coëfficiënt zich min of meer plotseling wijzigt en dat hij daar beneden veel grooter wordt.

Ik heb dus alle tijdvakken waarin de temperatuur der pendule beneden 0° (eigenlijk beneden —0.°6 R.) was van de berekening uitgesloten. Vier maanden nl. 1880 Jan., 90 Dec., 91 Jan. en 93 Jan. werden daardoor voor mij geheel onbruikbaar. In 16 andere maanden was op 104 dagen de temperatuur beneden 0°; voor deze maanden zijn nieuwe middentallen gevormd met uitsluiting van die dagen. [2]) Hieronder volgen voor die maanden de aldus gewijzigde gereduceerde gangen benevens de bijbehoorende gemiddelde temperaturen.

	Temp.	Gered. D. G. I		Temp.	Gered. D. G. I
		s			s
1880 Januari..	+ 2.1	+ 0 133	1891 December	+ 5.4	+ 0.208
1881 Januari..	+ 2 3	.199	1892 Januari..	+ 3.1	.195
1885 Januari..	+ 2.5	.161	» Maart....	+ 3.9	.239
1886 December	+ 4.2	.161	» December	+ 4.6	.190
1887 Januari..	+ 1.5	.205	1894 Januari..	+ 3.2	.216
1888 Januari..	+ 2.9	263	» Februari.	+ 4.9	.232
» Februari.	+ 2.7	.264	1895 Januari..	+ 2 3	.174
1889 Februari	+ 3.4	.268	» Februari	+ 2.2	.146

[1]) Bij de aan de Verificatie der Nederlandsche Marine toebehoorende pendule Hohwü N°. 27 is naar onderzoekingen van Dr. P. J. Kaiser gebleken dat de aard der ophangveer een aanzienlijken invloed heeft op de grootte der temperatuurcoëfficiënt.

[2]) Daar er natuurlijk niet altijd tijdsbepalingen verricht waren juist bij aanvang en einde der koude perioden moesten eenige dagen meer uitgesloten worden.

Deze middentallen zijn dan verder gebruikt in plaats van de oorspronkelijke.

5. De hier boven medegedeelde gereduceerde gangen I hebben mij nu ten grondslag gestrekt voor mijn verder onderzoek, waarbij reeds dadelijk de eerste 5 maanden mochten uitgesloten worden.

Vooreerst kan men reeds door geschikte groepeering dezer gereduceerde gangen zonder veel berekening aantoonen, dat zij nog een met het jaargetijde periodieken term bevatten, welke onmogelijk geheel door een *directen* invloed van de temperatuur kan verklaard worden.

Ik ga daarbij aldus te werk. De maandmiddentallen der gangen en der temperatuur werden in jaargroepen gerangschikt en ik liet deze groepen aanvangen met de maand Mei en eindigen met de volgende April. Voor de gangen werden dan de middentallen van elke jaargroep gevormd en daarna de afwijkingen der maandmiddentallen van hunne jaargemiddelden. Ik verkreeg zoo voor ieder jaar eene reeks van 12 gangafwijkingen en evenzoo eene van 12 temperaturen en in ieder dezer reeksen werden dan nog de middelwaarden gevormd van het eerste met het laatste getal, van het tweede met het voorlaatste enz. Ten slotte werden ook nog de uitkomsten gevormd, die men verkrijgt, zoo men, in plaats van met de temperaturen, met de verschillen werkt tusschen de temperatuur der maand zelve en die in de voorafgaande maand.

Daarna werd nogmaals op dezelfde wijze gehandeld, doch ditmaal zoo dat de jaargroepen aanvingen met Februari.

Het doel dezer handelwijze zal duidelijk worden, wanneer ik de uitkomsten zelven mededeel, en, om niet te uitvoerig te worden, bepaal ik mij daarbij tot de 5 jaren 1884 tot 1888. Voor de gangafwijkingen deel ik eerst de uitkomsten voor ieder jaar afzonderlijk, daarnaast de gemiddelde uitkomsten voor de 5 jaren mede, voor de temperaturen en temperatuurverschillen (△ Temp.) alleen de laatsten. De gangafwijkingen worden gegeven in duizendste deelen van secunden als eenheid. (Zie tabel pag. 36).

Men ziet nu met een oogopslag, dat in de eerste samenstelling de gangen een duidelijk verloop vertoonen, en de temperaturen nagenoeg standvastig zijn, terwijl in de tweede samenstelling juist het omgekeerde het geval is; daarentegen gaat het verloop in den gang ongeveer parallel met dat in de temperatuurverschillen. De gangen bevatten dus een term die niet afhangt van de oogenblikkelijke temperatuur, doch wier maxima samenvallen met die der jaarlijksche temperatuurverandering, m. a. w. de jaarlijksche periodiciteit in den gang der

	1884	1885	1886	1887	1888	84–88	Temp. 84–88	Δ Temp. 84–88
Mei, April	+39	+18	+60	+14	+42	+35	+ 8.9	+ 3.0
Juni, Maart.....	+22	+38	+32	+ 6	+27	+25	+ 8.5	+ 2.0
Juli, Februari.....	+14	+28	+30	+11	− 5	+16	+ 8.8	+ 1.3
Augustus, Januari..	+11	+ 8	− 8	+ 8	−16	+ 1	+ 8.2	− 1.3
September, December	−26	−22	−40	−14	−26	−26	+ 8 5	− 1.5
October, November..	−60	−70	−77	−24	−24	−51	+ 7.4	− 3.5
Februari, Januari .	−18	+27	+ 9	+10	+ 3	+ 6	+ 3.0	− 0.8
Maart, December...	- 11	+27	+ 6	+ 4	− 2	+ 5	+ 4.5	− 0.2
April, November...	+ 2	+10	- 9	+ 2	+20	+ 5	+ 6.6	− 0.2
Mei, October.....	−10	−60	−10	−20	+16	−17	+ 9 6	− 0.4
Juni, September....	+ 4	−14	+ 3	−15	− 4	− 5	+12.8	+ 0.6
Juli, Augustus.....	+34	+ 9	+ 2	+19	−30	+ 7	+14.2	+ 0.6

pendule valt niet geheel samen met die in de temperatuur, en uit bovenstaande getallen volgt gemakkelijk dat de eerste ten opzichte der laatste ongeveer eene halve maand terug blijft.

6. Om het verschijnsel nauwkeuriger te kunnen onderzoeken, moet eerst worden nagegaan of de aangenomen temperatuurscoëfficiënt voor het geheele tijdvak aan de waarnemingen voldoet.[1])

Ik heb dit voor ieder jaar afzonderlijk gedaan, daartoe de jaargroepen gebruikende welke met Februari aanvangen, waardoor men den coëfficiënt der temperatuur nagenoeg onafhankelijk vindt van veranderingen in den gang eenparig met den tijd.

Langzame veranderingen met den tijd zijn toch duidelijk aanwezig en zelfs zijn zij over langere tijdsruimten in het geheel niet eenparig. Men ziet dit uit de volgende samenstelling der jaarmiddentallen. Om ook het jaar 1878 te kunnen gebruiken, kies ik die waarbij de jaren met Mei aanvangen.

[1]) Bij dit onderzoek, even als bij dat van § 7, was verzuimd aan 6 gangen uit de jaren 88 en 89 kleine verbeteringen ten bedrage van 0ˢ.005 aan te brengen; de invloed dier fouten is van geen belang. Voor de 4 maanden, waarbij wegens de lage temperatuur waarden voor den gang ontbreken, zijn geïnterp leerde waarden aangenomen.

1878	+ 0.s122	1883	+ 0.s111	1888	+ 0.s252	1893	+ 0.s243
1879	.120	1884	.159	1889	.254	1894	.208
1880	.189	1885	.189	1890	.247	1895	.220
1881	.186	1886	.210	1891	.218	1896	.176
1882	.157	1887	.257	1892	.222	1897	.169

Ik heb nu de afleiding van den temperatuurscoëfficiënt op twee wijzen uitgevoerd, eensdeels door gebruik te maken van de afwijkingen der maandmiddentallen van hunne jaargemiddelden, anderdeels door de afwijkingen te gebruiken dierzelfden maandmiddentallen van de aan eene kromme ontleende benaderde waarden van het niet periodieke deel van den gang, den term a, welke kromme ik zoo goed mogelijk aan de voorwaarde liet voldoen, dat de waarden der jaargemiddelden (voor jaren aanvangende met Mei, met Augustus, met November en met Februari) er door voorgesteld worden [1]).

Naar deze twee methoden verkreeg ik de volgende reeksen van correcties I en II, welke aan de waarde — 0.s0268 der temperatuurscoëfficiënt zouden moeten aangebracht worden. Zij zijn uitgedrukt in tienduizendste deelen van tijdsecunden.

	I	II		I	II
1879	+ 15	+ 23	1889	+ 9	+ 12
1880	+ 8	+ 19	1890	+ 32	+ 21
1881	+ 47	+ 41	1891	— 11	— 5
1882	+ 70	+ 68	1892	+ 25	+ 28
1883	+ 48	+ 47	1893	+ 52	+ 46
1884	+ 29	+ 31	1894	+ 65	+ 64
1885	— 25	— 17	1895	+ 98	+ 96
1886	— 2	— 3	1896	+ 102	+ 96
1887	— 2	— 5	1897	+ 64	+ 67
1888	— 12	— 11			

Men verkrijgt dus op beide wijzen nagenoeg dezelfde uitkomsten, en, al geeft die overeenstemming natuurlijk geen maat voor de werkelijke nauwkeurigheid der afgeleide waarden, zoo blijkt toch duidelijk dat de temperatuurscoëfficiënt niet gedurende het geheele tijdvak stand-

[1]) In eerste benadering werd aangenomen dat bijv. het jaarmiddental 78 Mei tot 79 April de waarde van a geeft geldende voor 1 Nov. 78; daarna werden die waarden soms nog wat gewijzigd.

vastig geweest is, doch dat de aangenomen waarde zoowel in de eerste als in de laatste jaren, en vooral in de laatste, eene positieve correctie behoeft.

Verdeelt men het geheele tijdvak in drieën, dan verkrijgt men de volgende gemiddelde uitkomsten (naar de 2de rekening; die naar de 1ste zijn nagenoeg daaraan gelijk):

1879—1884	$\Delta c = +38$
1885—1892	$+2$
1893—1897	$+74$

Bij dit alles is echter aangenomen dat de invloed der temperatuur evenredig is aan hare 1ste macht, en het was nu nog van belang na te gaan wat men verkrijgt, als men voor den temperatuursinvloed aanneemt:

$$c_1 (t-t_0) + c_2 (t-t_0)^2.$$

Ik gebruikte daartoe de afwijkingen der maandmiddentallen van de aan de kromme ontleende waarden van den term a, en stelde deze verschillen voor door

$$\Delta a + \Delta c_1 (t-t_0) + c_2 (t-t_0)^2.$$

Ik onderzocht nu niet de afzonderlijke jaren, doch leidde gemiddelde uitkomsten af voor de 3 hier boven aangenomen tijdvakken; t_0 stelt dan telkens de gemiddelde temperatuur van het tijdvak voor en verschilt weinig van $+8.7$ ($= +8.1$ Réaum).

Op deze wijze werd voor Δc_1 en voor c_2 verkregen, beide in tienduizendste deelen:

	Δc_1	c_2
1879—1884	$+30$	$+3.9$
1885—1892	-5	$+3.9$
1893—1897	$+75$	-7.9

Terwijl de waarden van Δc_1 weinig verschillen van die welke boven voor Δc werden gevonden, zijn die van c_2 vrij klein en van verschillend teeken, zoodat hare realiteteit twijfelachtig is. De gangen onder 0° zouden positieve, doch veel grootere waarden van c_2 vorderen; om bijv. aan de uitkomsten voor de beide maanden 1890 Dec. en 91 Jan. te voldoen zou men moeten aannemen: $c_2 = +15$.

Ik geloof dus goed gedaan te hebben de gangen bij temperaturen onder 0° uit te sluiten, en voor de overigen mogen wij zeker voorloopig een lineairen temperatuursinvloed aannemen.

Wat de coëfficiënt daarvan betreft, zoo zie ik geen kans daarvoor eene uitdrukking als functie van den tijd aan te nemen, die eenige beteekenis zou hebben. Waarschijnlijk zal men echter het best doen de tijdvakken, waarin men hem constant aanneemt, korter te kiezen, dan boven geschiedde bijv. aldus:

	Δc	c
1879—80	+ 21	— 247
1881—83	+ 52	— 216
1884	+ 31	— 237
1885—91	— 1	— 269
1892—93	+ 37	— 231
1894—97	+ 81	— 187

alles in tienduizendste deelen van secunden.

Laten wij eindelijk nog nagaan hoe deze coëfficiënten zouden veranderen (zie boven), wanneer men de barometerstanden op eene zelfde temperatuur herleid had, en welke waarden dus de *ware temperatuurscoëfficiënten* hebben. Nu bedraagt voor 760 Mm. de herleiding voor 1° Réaum. 0,152 Mm., waarvan de invloed op den gang bedraagt $0^s.0021$, en men vindt dus den *waren* temp.coëff. door aan den *schijnbaren* eene correctie $+ 0^s.0021$ aan te brengen.

7. Alvorens verder te gaan, moeten nu aan de gereduceerde maandmiddentallen correcties aangebracht worden wegens de boven gevonden verbeterde waarden voor den temperatuurscoëfficiënt. De daarbij aangenomen correcties voor dien coëfficiënt bedroegen:

1878 Mei—84 April	$\Delta c =$	+ 39
1884 Mei—93 April		0
1893 Mei—98 Juli		+ 75

en, hoewel de aan het einde van § 6 vermelde waarden waarschijnlijk te verkiezen zijn, scheen het niet noodig daarmede de rekening te herhalen.

Uit de aldus verbeterde maandmiddentallen werden dan weder de afwijkingen gevormd van de aan de kromme ontleende waarden van a [1]), en deze werden in jaargroepen gerangschikt, telkens aanvangende met Mei. [2]) Ter plaatsbesparing neem ik hier niet de uitkomsten op voor de enkele jaren, doch alleen de middentallen voor 4 groepen van jaren nl. 1879—1882, 1883—1886, 1887—1891 en 1892—1896. Had men de afwijkingen der maandmiddentallen van de jaargemiddelden gebruikt, dan zouden de gemiddelde uitkomsten voor die 4 groepen slechts weinig anders geworden zijn. Alles wordt gegeven in duizendste deelen van secunden.

---

[1]) Deze kromme moest nu, daar zij voor + 10° geldt en de gemiddelde jaartemperatuur + 8°.7 bedraagt, in haar eerste en haar laatste stuk iets gewijzigd worden.

[2]) De kromme voor a kan slechts geconstrueerd worden van 78 Nov. tot 98 Jan. en daarom kan het op deze wijze uitgevoerde onderzoek zich slechts uitstrekken van 79 Mei tot 97 April.

	79—82	83—86	87—91	92—96	1879 — 1886	1887 — 1896
Mei	+ 37	+ 38	+ 22	+ 40	+ 38	+ 31
Juni.....	+ 14	+ 24	+ 23	+ 27	+ 19	+ 25
Juli	+ 12	+ 22	+ 13	— 4	+ 17	+ 5
Augustus..	— 3	+ 7	— 4	— 16	+ 2	— 10
September.	— 38	— 32	— 27	— 9	— 35	— 18
October...	— 64	— 85	— 29	— 23	— 74	— 26
November.	— 22	— 54	— 26	— 21	— 38	— 24
December.	— 22	— 26	— 13	— 16	— 24	— 14
Januari...	+ 12	— 5	— 7	— 6	+ 4	— 6
Februari..	— 1	+ 19	+ 11	— 9	+ 9	+ 1
Maart.....	+ 40	+ 34	+ 11	— 8	+ 37	+ 1
April	+ 39	+ 46	+ 30	+ 24	+ 42	+ 27

Men ziet dat de uitkomsten voor de 1e en de 2e groep vrij goed met elkander overeenstemmen en evenzoo is er overeenstemming tusschen die der 3e en der 4e groep. Daarom zijn ten slotte nog de middentallen gevormd resp. voor de tijdvakken 1879—1886 en 1887—1896. Tusschen die beide schijnt het voorname verschil daarin te bestaan, dat het in het eerste bestaande diepe minimum in October in het tweede verdwenen is. In de laatste jaren 1892—96 begint echter de geheele periodiciteit reeds minder duidelijk te worden en in 1897 is zij, zooals blijkt uit de afwijkingen van het jaargemiddelde, niet meer herkenbaar. De afwijkingen der maandmiddentallen van 1878 (d. i. 78 Mei tot 79 April) van het jaargemiddelde zijn in goede overeenstemming met de uitkomsten uit het tijdvak 1879—86.

In het tijdvak 1887—96 laat de supplementaire periodiciteit zich zeer voldoende voorstellen door eene eenvoudige sinusoïde. Men vindt daarvoor:

$$\Delta g = + 254 \cos 2\pi \frac{T - Mei\ 5}{365}$$

waarbij de amplitude uitgedrukt is in tienduizendste deelen [1]).

---

[1]) Uit 1887—1891 alleen vindt men:

$$\Delta g = + 274 \cos 2\pi \frac{T - Mei\ 1}{365}.$$

Voor het eerste tijdvak is zulk eene voorstelling onmogelijk en zij is nog niet geheel voldoende, wanneer men een term met den dubbelen hoek invoert, in welk geval men vindt:

$$\Delta g = + 455 \cos 2\pi \frac{T - Apr.\ 24}{365} - 95 \cos 4\pi \frac{T - Apr.\ 23}{365}.$$

Eene geheel voldoende voorstelling kan men alleen verkrijgen door eene kromme.

Deze kromme, met de waarnemingspunten die zij moet voorstellen, wordt hier weergegeven in Fig. 1, en evenzoo de sinusoïde van het tweede tijdvak in Fig. 2 [1]).

Buitendien volgen hier voor het 1e tijdvak de verschillen Waarn.—Rek. I en Waarn.—Rek. II, waarbij Rek. I de voorstelling geeft door de formule, Rek. II die door de kromme, en verder de verschillen Waarn.—Rek voor het 2e tijdvak, alles in duizendste deelen.

	79 — 86		87—96		79 — 86		87—96
	W.—R. I	W.—R.II	W.—R.		W.—R. I	W.—R II	W.—R.
Mei	+ 2	+ 2	+ 6	November .	+ 12	+ 7	+ 1
Juni.....	— 12	— 9	+ 5	December..	+ 3	— 5	+ 6
Juli	0	+ 3	— 4	Januari ...	+ 3	+ 1	+ 3
Augustus ..	+ 11	+ 9	— 6	Februari...	— 14	— 11	— 3
September..	+ 2	+ 3	— 2	Maart	+ 4	+ 4	— 15
October.....	— 20	— 6	— 2	April.	+ 6	+ 4	+ 3

Ten slotte zij er hier nog op gewezen, dat een term met het argument $4\pi T$ uit een directen temperatuursinvloed zou kunnen verklaard worden, als men daarin een kwadratischen term aanneemt. De jaarlijksche temperatuursvariatie laat zich nl. benaderd voorstellen door

$$t - t_m = + 5.^\circ 5 \sin 2\pi \frac{T - Mei\ 1}{365}$$

waaruit dan een term in den gang zou voortvloeien:

$$\angle g = - 15\, c_2 \cos 4\pi \frac{T - Mei\ 1}{365}$$

nagenoeg overeenkomend met den 2^{en} term in bovenstaande formule

[1]) Deze figuren zullen bij het 2e gedeelte dezer mededeeling gevoegd worden.

voor het tijdvak 1879—86, als men $c_2 = + 6$ aanneemt. Het ontbreken van een diergelijken term na 1886 maakt dezen verklaringsgrond echter reeds dadelijk minder waarschijnlijk.

8, Ik heb de tot nu toe gewonnen resultaten nog gebruikt om de maandmiddentallen van den gang zoo goed mogelijk van alle periodieke termen te bevrijden en ze daarna door eene eenvoudige kromme voor te stellen.

Ik heb daartoe

1e de gereduceerde gangen I op de gemiddelde temperatuur + 8°.7 herleid.

2e de verbeteringen aangebracht, die noodig zijn als men de temp. coëfficiënten aan het einde van § 6 aanneemt.

3e verbeteringen aangebracht voor den supplementairen periodieken term, en wel voor 1878 tot 1886 naar de kromme en voor 1887 tot 1896 naar de formule, terwijl voor 1897 en 1898 correcties 0 aangenomen werden.

De aldus gereduceerde gangen zijn in de boven medegedeelde algemeene tabel der gangen in de voorlaatste kolom onder het hoofd Gered. D. G. II opgenomen. Wegens de onregelmatigheden in het eerste jaar laat ik deze kolom eerst aanvangen met 1878 November.

Bij het trekken eener kromme was men aan *zeer groote* willekeur blootgesteld. Ik heb getracht haar zoo eenvoudig mogelijk te maken en geef haar hier in Fig. 3 weer [1]). De verschillen W.—R. (Rek = Kromme) uitgedrukt in duizendste deelen worden in de laatste kolom van bovengenoemde tabel medegedeeld.

Zij voeren voor de jaren 1879—1896 tot eene middelbare fout van een maandmiddental :

$$M.\ F. = \pm\ 0^s.0237$$

terwijl deze als men den supplementairen term niet had aangebracht zou geworden zijn:

$$M.\ F. = \pm\ 0^s.0364$$

dus aanmerkelijk grooter.

---

1) De vroeger gebruikte kromme lijnen komen in hoofdzaak met deze overeen doch waren meer samengesteld.

Aardkunde. — De Heer MARTIN biedt namens den Heer EUG. DUBOIS een opstel aan over: *„De geologische samenstelling en de wijze van ontstaan van den Hondsrug in Drenthe."*

Ten noordwesten van Eksloo op den Hondsrug in Drenthe zijn thans aan een vijftigtal kuilen, welke aldaar ten behoeve van den Noord-Ooster Lokaalspoorweg verleden winter gegraven zijn, merkwaardige doorsneden van den bodem te zien. De meesten van die kuilen liggen op het Noorder Veld van Eksloo, ongeveer $1^1/_2$ K.M. van dat dorp verwijderd, op een onderlingen afstand van 50 M., in noordoost-zuidwestelijke en noordwest-zuidoostelijke richting, enkelen dichter bij het dorp, op het Hooge Veld, enkele anderen ongeveer 1 tot $1^1/_2$ KM. verder naar het noordwesten van bedoelde hoofdgroep, op het Buiner Veld. De kuilen zijn vierkant, hebben ongeveer 3 M. zijde en, hoewel vele weder eenigszins dichtgestoven zijn, van de meesten zijn de loodrechte wanden nog tot 3 M., van enkelen tot $3^1/_2$ M. diepte zichtbaar gebleven.

Een enkele uitgezonderd, namelijk die, welke het meest naar den noordoostelijken rand van den Hondsrug gelegen is, wordt in allen een gelijksoortige doorsnede waargenomen. Boven ziet men een betrekkelijk dunne laag van oppervlakkig door humus donkergrijs, overigens, waar de laag dikker is dan 0.3 tot 0.4 M., geel of bruinachtig gekleurd zand, waaraan nauwelijks sporen van laagvorming zijn waar te nemen en dat in onregelmatige schikking steenen van zeer verschillende grootte bevat [1]). Die laag, van welke het zand hier en daar met bruin leem in merkbare hoeveelheid vermengd is, is het welbekende blokzand van den Hondsrug. Daaronder, tot den bodem der kuilen, tamelijk grof, los, wit kwartszand, dat duidelijk gelaagd is en waarin plaatselijk onregelmatige bankjes en snoeren van gerolde keitjes, vooral van wit gangkwarts en daarnaast lichtgrijze kwartsieten en lydiet, waarvan de grootsten meestal niet meer dan 15, sommigen echter tot 25 mM. afmeting bezitten. De zandkorrels blijken, met de loupe bezien, gerold en bijna allen glashelder te zijn. Deze beschrijving is die van het *Praeglaciaal- of Rijn-Diluvium.*

Terwijl nabij den bodem der kuilen de lagen van dit pleistoceen alluvium van den Rijn dikwijls tamelijk ongestoord en vrij wel horizontaal zijn, of flauw, althans in onbepaalde richting hellen, zijn zij naar boven steeds grillig geplooid en gekronkeld, „gecontordeerd", hetgeen des te duidelijker is, omdat fijne of ook wel dikker geel of bruin

[1]) Meestal vindt men nog slechts kleinere keien, daar de grootsten reeds vroeger waren uitgegraven, „gerooid", hetgeen aan de oneffenheid der oppervlakte, ontstaan bij het onregelmatig reponeeren der plaggen te herkennen is. Waar dat niet het geval was vindt men nog groote keien en blokken.

gekleurde zandaderen, klaarblijkelijk van de bovenlaag afkomstig, met de witte hoofdmassa afwisselen. Zeer fraai ziet men hier de gevolgen van den druk en het voortschuiven van het landijs met zijn grondmoraine over den lossen ondergrond.

Aan de meesten der kuilen op het Noorder Veld van Eksloo, namelijk aan die welke genummerd waren van VII tot XLV, heb ik de dikte van de blokzandlaag gemeten. Die dikten (in meters) zijn in het volgende lijstje weergegeven. Aan enkele kuilen was de meting, wegens onduidelijkheid van de onderste grens der bedoelde laag, niet doenlijk. Aan die op het Hooge Veld bedroeg de dikte niet meer dan ongeveer 0.25 M., op het Buiner Veld schat ik ze, naar herinnering, op gemiddeld 0.4 tot 0.5 M.

NW

		XLV	XLIV	XLIII	
		0.8—1.0	0.8	0.35—0.6	
XLII	XLI	XL	XXXIX	XXXVIII	
0.8—1.0	0.8—1.0	0.6—0.9	0.7—1.25	0.4	
XXXIII	XXXIV	XXXV	XXXVI	XXXVII	
0.7—0.8	0.6—0.7	0.6—0.8	—	0.4—0.5	
XXXII	XXXI	XXX	XXIX	XXVIII	
—	0.6—0 7	0.6—0.7	—	0.4—0.5	
XXIII	XXIV	XXV	XXVI	XXVII	
0.7—0.8	0.6—0.8	0.4—0.9	—	±0.3	
XXII	XXI	XX	XIX	XVIII	XVII
0.7	0.3—0.5	±0.4	±0.3	±0.25	0 8 0.85 bl.
XII	XIII	XIV	XV	XVI	
0.6—0.7	0.3	0.3—0.5	0.3—0.5	0.3	
XI	X	IX	VIII	VII	
0.3	0.5—0.6	0.7—0.9	0.3	0.3	

ZO.

Uit dit lijstje, dat betrekking heeft op een terrein, lang 350 M. in de lengterichting van den Hondsrug (van het noordwesten naar het zuidoosten) en breed 250 M. loodrecht daarop, blijkt dat de dikte van het blokzand zeer gering is, zelden 1 M. bereikt en over kleine afstanden (dikwijls in eenzelfden kuil) zeer afwisselend. Naar den noordoostelijken rand van den Hondsrug is zij in het algemeen het geringst; want ook in de kuilen XXVI, XXIX en XXXVI bedraagt zij vermoedelijk steeds minder dan 0.5 M. Daar het verschil in hoogteligging der kuilen zeer veel grooter is dan de dikteverschillen blijkt die uit blokzand bestaande bovenlaag de welvingen van het praeglaciale zand der onderlaag te volgen en betrekkelijk gelijkmatig daarop neergelegd te zijn.

Enkele bijzonderheden mogen hier nog genoemd worden. Aan kuil XII zet zich in het midden van den zuid-oostelijken wand het bruinachtig gele blokzand, bij 0.6 tot 0.7 gemiddelde dikte, wigvormig in het witte zand voort tot 1.25 M. beneden de oppervlakte en zijn de lagen van het witte zand tot ongeveer 2 M. beneden de punt van die wigdoorsnede verscheurd, hetgeen aan lateraal op den Hondsrug ingewerkt hebbende krachten doet denken. Aan kuil XXXIV zijn twee blokken van 0.2 tot 0.3 M. afmeting geheel beneden de algemeene grens der keizand-laag gezakt. Aan kuil XXXIX en XLI is het nu meer bruingekleurde zand ten deele leemhoudend genoeg, dat het kneedbaar wordt en ook door slibben blijkt het leemgehalte er niet onaanzienlijk te zijn.

Maar afgezien van dergelijke bijzonderheden zijn ook verschijnselen van wijder strekking waar te nemen. Dat is het geval met de twee kuilen N° XLI en XVII. In kuil XLI bevindt zich in den zuidwestelijken wand een nagenoeg vierkant kwartsietblok van ongeveer 0.35 M. zijde. Het ligt aan den bodem van de blokzand-laag, een weinig de op dat punt nauwelijks verstoorde en 0.7 M. dik zijnde lagen van het witte kwartszand verbrekend, doch vooral deze zakvormig instulpend tot op 0.4 M. beneden zijn ondereind. Zijn ondervlak stijgt van het noordwesten naar het zuidoosten op en dicht daarboven is, volgens een laagvlak evenwijdig met die schuingelegen basis, een ongeveer 4 c.M. dikke plaat afgeperst, waarop het groote bovenstuk opwaarts, in de richting *van het noordwesten naar het zuidoosten*, $1^1/_2$ c.M. is verschoven. De steen en de afgeperste plaat zitten onwrikbaar vast in de hier ten deele vrij sterk leemhoudende en tamelijk harde bovenlaag. In den tegenoverliggenden wand bevindt zich een iets grooter geslepen en gekrast granietblok. De kronkelingen der lagen van het witte zand van den ondergrond zijn in dezen kuil overigens bijzonder fraai. Alles, ook het voorkomen van de oppervlakte, wijst erop, dat hier geen steenen „gerooid" werden.

Kuil XVII, die het meest nabij den oostelijken rand van den Hondsrug gelegen is, op ongeveer 150 M. afstand van het eerste huis langs de Beekslanden, vertoont, zooals reeds gezegd werd, een van die der andere kuilen afwijkende doorsnede. Boven weder het gewone geelachtige blokzand, 0.8 M. dik, in zijn onderste helft zonder blokken; daaronder echter 0.85 M. roodachtig bruin, hard blokleem, dat veel zand en gruis en enkele keien bevat.

Dat hard roodachtig bruin leem is in den ondergrond van Eksloo wel bekend en wordt ook verder zuidelijk, den oostelijken rand van den Hondsrug volgend, tot ten minste bij Weerdinge aangetroffen.

Volkomen gelijk roodbruin leem is onder 0.7 tot 0.9 M. blokzand zichtbaar in een leemgroef naast den Langhietskamp bij Odoorn, aan den westelijken rand van den Hondsrug. Van daar verdwijnt het in de richting van Valthe weldra uit den ondergrond, zoodat het keizand onmiddelijk op het losse Rijn-zand ligt. In een $2^1/_2$ M. diepe zandgroef, op ongeveer 1 K.M. afstand ten noordoosten van Valthe, is de blokzandlaag 0.4 M. dik. Het witte zand bevat rolsteentjes van wit kwarts en ook van lydiet. Halfweg Odoorn en den zijtak van het Oranjekanaal begint het blokleem op een honderdtal meter ten westen van den weg naar Emmen. Het blokzand is daar, evenals meer nabij den straatweg, waar het onmiddelijk op Rijn-zand rust, 0.7 M. dik. Nabij het zijkanaal bereikt het blokleem den weg, die erop blijft verloopen tot Emmen. Van Odoorn in noordwestelijke richting den grooten weg naar Ees volgend ziet men in een leemkuil, even voorbij het kerkhof, het blokleem onder 1 M. blokzand. In een iets verder op een weiland, rechts van den weg, gegraven put, ontmoette men ongeveer 3 M. van dat blokleem, dat naast andere keien vooral ook vuursteenknollen bevatte; onder het leem weder grof wit, los zand met gerolde witte kwartskeitjes. Op 4 K.M. afstand van Odoorn, waar de groote weg gekruist wordt door den weg van Eksloo naar Brammershoop, ligt onder $\pm$ 0.5 M. blokzand weder blokleem, doch meer geelbruin en groenachtig grijs gevlekt (hier afwijkend gekleurd, klaarblijkelijk in verband met de nabijheid van den grondwaterspiegel). Het is er, naar het zeggen van een putgraver, $2^1/_2$ M. dik. Verder langs den westelijken rand van den Hondsrug is het hier en daar te zien tot ten minste bij Ees.

Op $2^1/_4$ K.M. ten zuidwesten van Odoorn, in het Odoorner Veen, en dus midden in het hoog veen van Schoonoord volgens Lorié, ontbreekt onder de $\pm$ 1 M. dikke keizandlaag, die na de verveening is bloot gekomen, het blokleem. In zijne plaats vindt men een 0.3 tot 0.4 M. dikke laag van een licht-blauwachtig grijze klei. Dit werd aan een opzettelijk gegraven kuil waargenomen en geldt, naar men bij het

graven van sloten waarnam, voor het geheele Odoorner Veen. Deze plastische klei, die geen palpabel zand bevat, is een van het blokleem geheel afwijkende bodemsoort. Het is nauwelijks aan twijfel onderhevig, dat hij als meerklei moet beschouwd worden en geen andere is dan de uit den ondergrond van Drenthe, Groningen en Friesland welbekende praeglaciale „potklei", die, waar hij komvormige inzakkingen vormt, tot het ontstaan van hooge venen aanleiding gaf.

Het besproken gedeelte van den Hondsrug, ongeveer de helft van den Hondsrug in Drenthe en bijna een derde van het geheel van dien tusschen Groningen en Emmen zich van het noordwesten naar het zuidoosten uitstrekkenden en slechts gemiddeld 5 M. boven het daarnaast gelegen land verheffenden heuvelrug, bestaat dus uit praeglaciaal Rijn-zand, oppervlakkig bedekt, evenals het terrein daarnaast, door een minder dan 1 M. dikke laag keizand. In den rug zelf ontbreekt het blokleem, dat aan beide zijden de randen volgt.

Dat het blokzand niet door uitspoeling van het blokleem kan ontstaan zijn is om de volgende redenen aan te nemen:

1°. Biedt die harde bodemsoort zeer veel weerstand aan erodeerende agentiën. Dat blijkt o. a. daaruit, dat zij aan het Roode Klif, het Mirdummer Klif, de Voorst meer of minder in zee uitstekende steile deelen van de kust vormt, in Urk en Wieringen zelfs eilandvormig is bewaard gebleven.

2°. Al is het gehalte aan keien van het blokzand ook wel oorspronkelijk zeer wisselend geweest, het is een bekend feit, dat meer nabij de dorpen de meeste keien reeds zijn uitgegraven en vroeger bijna overal vrij talrijk waren. Op enkele plaatsen lag vroeger de eene kei naast den andere in het zand. Een gemiddelde toestand is die welke nog op enkele punten van het Noorder Veld van Eksloo bestaat. Nabij kuil XLII waren nu op een oppervlak van 1500 M^2 en ter diepte van 0.5 M. 40 M^3 keien, vanaf de grootte van een kindervuist tot 1 M. in lengteafmeting, uitgegraven. Rekent men $^1/_4$ voor de luchtruimten tusschen de opeengestapelde steenen, dan vindt men, dat ongeveer $^1/_{25}$ van het volume der keizandlaag uit steen heeft bestaan. Welk een enorme dikte aan blokleem, dat in die streek bijzonder arm aan keien is, zou daarvoor moeten zijn uitgespoeld!

3°. Het blokzand bevat zeer weinig vuursteen, het keileem overal zeer veel. Vuursteen is algemeen de daarin meest voorkomende steensoort (Odoorn, Zwinderen, Nieuw-Amsterdam, Mirdummer Klif, Nicolaasga, Steenwijkerwold, Wieringen, enz.).

4°. Ook de diepste en klaarblijkelijk *niet* uitgespoelde deelen van het blokzand, die onmiddellijk op het Rijn-zand rusten, zijn in den regel arm aan leem.

5°. Blokleem en blokzand komen gezamelijk voor of alleen het laatste, zonder dat zulks aan het bodemrelief te bespeuren is.

Dat de Hondsrug geen eindmoraine kan zijn, zooals men toch wel gemeend heeft, blijkt afdoende uit bovenstaande beschrijving van zijne samenstelling.

Hij kan ook niet ontstaan zijn door opplooiing of oppersing van den ondergrond loodrecht op de bewegingsrichting van het diluviale landijs; want hoe bij die onderstelling te verklaren het voorkomen van absoluut gelijk blokleem [1]) langs zijn beide randen? Het zou dan geheel onbegrijpelijk zijn, dat het losse Rijn-zand tot een heuvel voor of onder het ijs zou zijn opgeplooid, terwijl het harde keileem juist de laagste plaats bleef innemen.

De verbreiding van het keileem in onze noordoostelijke provinciën is van dien aard, dat het nauwelijks kan betwijfeld worden, dat zij van den beginne af aan zeer ongelijk is geweest en dat het zoo ook aan beide zijden van den Hondsrug is neergelegd.

Heeft het dan misschien door zijn eigen gewicht, toen de bodem nog geheel gedrenkt was met smeltwater, het Rijn-zand opgeperst? Dat blijkt niet wel mogelijk geweest te zijn. Het soortelijk gewicht van vastgestampt en geheel met water gedrenkt Rijn-zand uit den Hondsrug is 2.05. Wanneer nu dat van het blokleem zelfs de hooge waarde 2.5 bereikt had, zou om een verheffing van 5 M., als de Hondsrug gemiddeld boven het omgevende land bezit, te veroorzaken een laag blokleem van 20 M. dikte noodig zijn geweest. Zij bedraagt in werkelijkheid vermoedelijk slechts $^1/_7$ daarvan.

Men heeft een andere oorzaak te zoeken voor die verheffing van den Hondsrug, maar eene die toch in verband staat met de ligging van het blokleem langs zijn randen. Deze is te vinden in hetgeen Chamberlin, Russell, Salisbury, von Drygalski en ook reeds Nansen ons aangaande de samenstelling en de beweging van het landijs op Groenland geleerd hebben. Stelde men zich vroeger voor, dat de grondmoraine vanaf het verbreidingscentrum van het ijs daaronder werd voortgeschoven, thans weet men, dat steenen, zand en slijk, laagsgewijs in de onderste deelen van het ijs ingesloten, getransporteerd worden, door welker geleidelijk afsmelten de grondmoraine ontstaat. Ook is het bekend, dat het bewegingsvermogen der onderste ijslagen van een inlandijsmassa des te geringer wordt, naarmate zij meer met steenen, gruis en slijk beladen zijn. Klaarblijkelijk was die lading boven de strook land, welke thans den Hondsrug vormt, geringer dan aan beiden zijden daarnaast, waar het ijs in zijn onderste lagen sterk met leem

[1]) Het blokleem van Eksloo is van dat van Odoorn niet te onderscheiden.

moet zijn beladen geweest. Er zal boven die strook dan een betrekkelijk sneller beweging van het inlandijs hebben plaats gehad, hetgeen daar, in vergelijking met boven de tegenwoordige leembanken, waar het bewegingsvermogen verminderd was, een lager niveau van het ijs veroorzaakte; evenals men op Groenland aanzienlijke vermindering van het bewegingsvermogen en opzwelling van het ijs waarneemt waar het in zijn onderste lagen sterk met gesteentepuin beladen is, en inzakken der oppervlakte waar de beweging door zuiverheid dier onderste ijslagen onbelemmerd is. Daardoor ter plaatse van die leembanken naast den Hondsrug aanzienlijker drukking op den ondergrond, minder daartusschen, waar dan het losse en met water doordrenkte Rijn-zand in zijn geheel werd omhoog gedrukt.

De ligging van den opgerezen zandrug midden tusschen blokleem doet tevens onderstellen, dat de richting van de ijsbeweging niet, zooals gewoonlijk wel wordt aangenomen, een noordoost-zuidwestelijke of noord-zuidelijke was, maar eene volgens de as van den Hondsrug, van het noordwesten naar het zuidoosten. Daarmede is nu de uit het verschoven kwartsietblok afgeleide en mij aanvankelijk paradox voorkomende bewegingsrichting in goede overeenstemming.

Maar hoe dan te verklaren, dat het blokleem in twee gescheiden stroken werd voortbewogen, terwijl het blokzand daarboven samenhangend bleef? Ook deze vraag is bij onze tegenwoordige kennis der bewegingsverschijnselen van inlandijs niet moeilijk te beantwoorden. Licht voorkomende geringe wijzigingen der bewegingsrichting van het bodemijs kunnen scheiding over de lengte van den Hondsrug van aanvankelijk samenhangend ingesloten blokleem ten gevolge hebben gehad, terwijl niet verbroken lagen steenblokken en zand werden medegevoerd door hooger ijslagen, te gelijker tijd, of wel door dieper lagen eenigen tijd later.

Aldus kunnen al de waargenomen geologische verschijnselen met bekende actueele verschijnselen in verband worden gebracht, hetgeen naar de tot nog toe gehuldigde meeningen aangaande den aard van den Hondsrug niet mogelijk schijnt te zijn.

Dat, niettegenstaande het overwegend of uitsluitend voorkomen van Zweedsche, althans Scandinavische gesteenten in de grondmoraine onzer noordoostelijke provinciën, deze toch in noordwest-zuidoostelijke richting bij ons kunnen zijn aangekomen is thans minder bevreemdend, nu men weet, dat door den vorm van het Oostzee-bekken en ook door het samentreffen met andere ijsstroomen herhaaldelijk de richting van ijsstroomen die op Noord-Duitschland uitliepen zeer belangrijk is gewijzigd geworden. Dergelijke factoren kunnen den uit Zweden aan-

vankelijk naar het zuid-westen gerichten ijsstroom, welke ten slotte ons land bereiken zou, na over Denemarken in het Noordzeebekken gekomen te zijn, van daar naar het zuid-oosten hebben doen afwijken. Men weet niet hoever de uit het zuiden van Schotland en het noorden van Engeland in de laatst bedoelde richting afdalende ijsstroom in de Noordzee is voortgedrongen; het zou zeer wel mogelijk zijn, dat hij als een zeer machtige ijsstroom den uit Zweden komende in de Noordzee ontmoet en hem dan naar het zuidoosten in de richting van Friesland, Groningen en Drenthe teruggedrongen heeft.

Bij die beweging over onze noordoostelijke provinciën ontstonden dan, op de boven beschreven wijze, de Hondsrug en enkele parallel verloopende, minder uitgestrekte bodemverheffingen. Door werkelijke plooiing van voor water ondoordringbare lagen, hetzij uit potklei, hetzij uit het blokleem zelf bestaande, kan men zich onder het voortschrijdende ijs, loodrecht op die richting, ten westen van den Hondsrug een aantal noordoost-zuidwestelijk gerichte ruggen en thans door riviertjes ingenomen dalen ontstaan denken. Een opwelving door plooiing van den bodem toch is beter aan te nemen voor meer samenhangend materiaal dan voor het losse zand, dat de kern van den Hondsrug vormt.

Haarlem, 30 Mei 1902.

Scheikunde. — De heer Lobry de Bruyn biedt namens den Heer H. M. Knipscheer eene mededeeling aan over: *„Intramoleculaire atoomverschuiving bij azoxybenzolen"*.

Wallach en Belli [1]) vonden reeds voor langen tijd, dat azoxybenzol door zachte verwarming met zwavelzuur of door rookend zwavelzuur bij gewone temperatuur in zijn isomeer *p*-oxyazobenzol wordt omgezet. Bamberger [2]) stelde vast, dat bij deze omzetting ook nog $^1/_2$ % *o*-oxyazobenzol ontstond, een lichaam door hem voor eenigen tijd ontdekt [3]) bij de inwerking van natronloog op nitrosobenzol bij 100°. De door Wallach en Belli gevonden omzetting moet dus aldus voorgesteld worden:

---

[1]) Ber. **13**. 525 (1880).

[2]) Ber. **33**. 3192 (1900).

[3]) Ber. **33**. 1939 (1900).

$$C_6H_5\overset{N—N}{\underset{\diagdown O\diagup}{}}C_6H_5 \leftarrow C_6H_5N=NC_6H_4OH \text{ (1.2 en 1.4).}$$

Zwavelzuur was tot nu toe het eenige agens in staat om de bovengenoemde intramoleculaire atoomverschuiving te voorschijn te roepen. Alleen WACKER [1]) vermeldt bij zijn onderzoek over *α*-azoxynaphtaline dat, evenals deze stof door direct zonlicht rood wordt, ook azoxybenzol gevoelig is voor het zonlicht; hij constateerde alleen dat de kleur geler werd, zonder de verandering nader te bestudeeren.

Ook verschillende derivaten van azoxybenzol bleken vatbaar voor dezelfde intremoleculaire atoomverschuiving; maar al wederom wordt zwavelzuur als het eenige agens genoemd in staat om die omzetting te volbrengen. Het resultaat dier onderzoekingen was, dat sommige der substitutieproducten en wel de metaderivaten, nagenoeg quantitatief in de isomere phenolen overgaan, andere en wel de ortho- en para-derivaten slechts tot een klein bedrag of in het geheel niet.

SCHULTZ [2]) verkreeg n. m. uit het *p-p*-dichoorazoxybenzol met rookend zwavelzuur nagenoeg geen dichlooroxyazobenzol, maar wel *p-p*-dichloorazobenzol. Uit *m-m*-dichloorazoxybenzol kreeg hij echter in goeden opbrengst *m-m*-dichlooroxyazobenzol.

KLINGER en PITSCHKE [3]) konden door verwarming met H_2SO_4 op 140° *m-m*-dinitroazoxybenzol bijna geheel omzetten tot *m-m*-dinitrooxyazobenzol. Uit *o-o*-azoxytotuol konden zij door verwarming met H_2SO_4 op 100°—120° slechts *o-o*-azototuol verkrijgen naast zuren als *o*-tolylazobenzoëzuur.

LIMPRICHT [4]) zette op analoge wijze azoxytoluidine om in oxyazotoluidine, terwijl ELBS en SCHWARZ [5]) door verwarming met H_2SO_4 op 100°—105° *p-p*-diamino-*o-o*-azoxytotual konden doen overgaan in *p-p*-diamino-*o-o*-oxyazotoluol.

Mijn doel nu was om na te gaan of de bovenbeschreven intramoleculaire atoomverschuiving ook op andere wijze was te verwezenlijken dan door toepassing van zwavelzuur. Er werd vastgesteld, dat de intramoleculaire atoomverschuiving van azoxybenzol ook nog mogelijk is door verhitting tot minstens 200° en door invloed van direct zonlicht. In het eerste geval ontstaat *p*- naast *o*-oxyazobenzol, (van het laatste lichaam het meest), in het tweede geval alleen *o*-oxya-

---

[1]) Ann. **317**. 313 (1901).
[2]) Ber. **17**, 464 (1884).
[3]) Ber. **18**, 2552 (1885).
[4]) Ber. **18**, 1405 (1885).
[5]) Journ. f. pr. chem. **171**. 567 (1901).

zobenzol. Geen dezer omzettingen is omkeerbaar. Ook die derivaten van azoxybenzol, welke door H_2SO_4 intramoleculaire atoomverschuiving ondergaan, worden door de genoemde agentia omgezet, doch trager en met kleiner opbrengst dan bij azoxybenzol. Het onderzoek dezer derivaten is nog niet geheel afgesloten.

Azijnzuuranhydride is bij kooktemperatuur op azoxybenzol zonder invloed; bij verhitting echter op 200° heeft de omzetting, reeds in belangrijke mate plaats, beter dan bij enkele verhitting, terwijl er een acetaat niet of slechts voor een zeer klein deel gevormd wordt. *p*-Oxyazobenzol ontstaat bij 200° niet, wel het *o*-isomeer. Oplossingen van derivaten van azoxybenzol in azijnzuuranhydride worden echter bij 200° niet intramoleculair omgezet.

Toevoeging van $ZnCl_2$ of P_2O_5 aan het azijnzuuranhydride kan bij kookhitte geene omzetting teweeg brengen; evenmin verwarming met het z.gn. BECKMANN'sche mengsel. Door verhitting van eene oplossing van azoxybenzol in dit mengsel op 150° en 180° blijkt, dat azoxybenzol, hetwelk op de gewone wijze bereid als geel lichaam wordt verkregen, in zuiveren toestand volkomen wit is. In het gewone produkt is dus een geel bijmengsel aanwezig, dat door omkristallisatie niet er uit te verwijderen is.

Tevergeefs werd de intramoleculaire omzetting beproefd door de volgende reagentia:

Acetyl, butyryl- en benzoylchloride, phosphorpentochloride, phosphortrichloride, phosphoroxychloride, phosphorzuur, aluminiumchloride, natronloog, cuprioxyde, zinkoxyde en zinkcarbonaat. Wegens hunne inwerking op azoxybenzol verdienen de volgende der bovenstaande reagentiën speciaal vermeld te worden:

Acetylchloride: vorming van *p-p*-dichloorazobenzol en *p*-chooracetanilide; benzoylchloride: vorming van azobenzol; phosphorpentachloride: vorming van azobenzol onder chloorontwikkeling; aluminiumchloride: vorming van *p*-chloorazobenzol.

Wiskunde. — De heer SCHOUTE biedt een mededeeling aan getiteld: *„Over het verband tusschen de standvlakken van twee door één punt gaande ruimten R_n en incidente ruimtestelsels."*

1. Zijn in een ruimte R_{2n} met $2n$ afmetingen twee ruimten R_n willekeurig gegeven, dan hebben deze in het algemeen slechts een enkel punt O met elkaar gemeen en vormen zij in dit punt met elkaar n in het algemeen onderling verschillende hoeken. Deze hoeken liggen in n bepaalde vlakken door O, en de oneindig verre

lijn van zulk een *standvlak* heeft zoowel met elk der beide gegeven ruimten $R_n^{(1)}$, $R_n^{(2)}$ als met de door een willekeurig niet oneindig ver gelegen punt bijv. O loodrecht op deze ruimten aangebrachte ruimten $R_n'^{(1)}$, $R_n'^{(2)}$ een punt gemeen. Zoo zijn de twee standvlakken van twee willekeurig in R_4 aangenomen vlakken ε_1, ε_2 bepaald door de gemeenschappelijke transversalen van vier in een driedimensionale ruimte liggende lijnen, nl. van de in de oneindig verre ruimte R_3 van R_4 liggende oneigenlijke lijnen g_1, g_2 van ε_1, ε_2 en de lijnen g_1', g_2', die in deze R_3 loodrecht toegevoegd zijn aan g_1, g_2.

2. We willen het bijzondere geval beschouwen, waarin de n door $R_n^{(1)}$, $R_n^{(2)}$ gevormde hoeken even groot zijn, en denken ons daartoe als inleiding in R_4 weer twee vlakken ε_1, ε_2 gegeven, die nu in hun snijpunt O twee gelijke hoeken met elkaar maken. Zooals bekend is, hebben de vier bovengenoemde lijnen g_1, g_2, g_1', g_2' dan hyperboloïdische ligging en laten ze dus niet slechts twee maar een oneindig aantal gemeenschappelijke transversalen toe, waaraan een eveneens oneindig aantal standvlakken beantwoordt. Wordt het stelsel dier transversalen t door (t), het stelsel der alle lijnen (t) snijdende lijnen g door (g) aangeduid, dan bestaat er tusschen de beide incidente oneindig verre regelscharen (g), (t) dit weerkeerig verband, dat het verbindingsvlak van een willekeurig punt O in het eindige met een willekeurige lijn van een der beide stelsels standvlak is voor het paar der vlakken, dat het punt O met twee willekeurig gekozen lijnen van het andere stelsel verbindt. Uit de wijze van ontstaan der regelschaar (t) uit g_1, g_2 g_1', g_2' volgt namelijk, dat het oppervlak H_∞^2 van den tweeden graad, dat de drager is der beide regelscharen (g), (t), met zich zelf overeenkomt in het polaire stelsel in het oneindige van R_4, waarvan de aan alle hyperspheren gemeenschappelijke onbestaanbare bol B_∞^2 tegelijkertijd de meetkundige plaats der in hun poolvlakken liggende punten en de omhullende der door hun polen gaande vlakken is; immers met elke op g_1, g_2, g_1', g_2' rustende als meetkundige plaats van punten beschouwde lijn t komt in die verwantschap een met g_1', g_2', g_1, g_2 in een vlak liggende als as van een vlakkenbundel beschouwde lijn t' overeen, enz.

Laat men de loodrecht aan elkaar toegevoegde lijnen g, g' van (g) met elkaar overeenkomen, dan worden de lijnen van (g) involutorisch gepaard; de dubbelstralen g_i, g_j dezer involutie moeten, wijl zij loodrecht toegevoegd zijn aan zich zelf, op B_∞^2 liggen. Evenzoo bevat B_∞^2 de dubbelstralen t_k, t_l der geheel op dezelfde wijs gevormde involutie der loodrecht aan elkaar toegevoegde lijnen t, t'. Dus snijden H_∞^2 en B_∞^2 elkaar volgens de zijden van een scheeve vierzij,

waarvan de paren overstaande zijden de dubbelstralen (g_i, g_j) en (t_k, t_l) der elkaar loodrecht toegevoegde stralenparen (g, g') en (t, t') van (g) en (t) zijn.

Zijn (g, g') twee loodrecht toegevoegde stralen g en evenzoo (t, t') twee loodrecht toegevoegde stralen t, en neemt men de vlakken Og, Og' en Ot, Ot' tot coördinaatvlakken OX_1X_2, OX_3X_4 en OX_2X_3, OX_4X_1 aan, dan moet het oppervlak H_∞^2 ten opzichte van dit rechthoekige coördinatenstelsel door de vergelijking $x_1x_3 = x_2x_4$ tusschen de oneindige coördinaten gekenmerkt zijn. Want het kwadratisch oppervlak $x_1x_3 + px_2x_4 = 0$ door de oneindig verre lijnen der vier genoemde coördinaatvlakken komt alleen dan met zich zelf overeen in het polaire stelsel met den oneindig verren bol $x_1^2+x_2^2+x_3^2+x_4^2=0$ tot incidentieoppervlak als de absolute waarde van p de eenheid is. Immers de loodrecht toegevoegde lijn van $x_1 = \lambda x_3$, $\lambda x_2 + px_4 = 0$ is $\lambda x_1 + x_3 = 0$, $px_2 = \lambda x_4$ en deze nieuwe lijn ligt alleen voor $p^2 = 1$ met de oorspronkelijke op $x_1x_3 + px_2x_4 = 0$. Door desnoods het teeken van een der coördinaten om te keeren kan men de vergelijking van H_∞^2 dus altijd in den vorm $x_1x_3 = x_2x_4$ brengen.

3. Alvorens tot het algemeene geval over te gaan beschouwen we het geval, waarbij in R_6 twee driedimensionale ruimten $R_3^{(1)}$, $R_3^{(2)}$ willekeurig gegeven zijn. De oneindig verre lijn g_∞ van het standvlak van een der door die ruimten in hun snijpunt O gevormde hoeken is dan gemeenschappelijke transversaal van de oneindig verre vlakken $\varepsilon_\infty^{(1)}$, $\varepsilon_\infty^{(2)}$ van $R_3^{(1)}$, $R_3^{(2)}$ en de vlakken $\varepsilon_\infty'^{(1)}$, $\varepsilon_\infty'^{(2)}$ loodrecht toegevoegd aan deze. Wijl de gemeenschappelijke transversalen g_∞ van de drie vlakken $\varepsilon_\infty^{(1)}$, $\varepsilon_\infty^{(2)}$, $\varepsilon_\infty'^{(1)}$ een „varieteit" V_3^3 van den derden graad van drie afmetingen vormen en deze gebogen ruimte door $\varepsilon_\infty'^{(2)}$ in drie punten gesneden wordt, maken de ruimten $R_3^{(1)}$, $R_3^{(2)}$ in O drie hoeken met elkaar. Deze varieteit V_3^3 is niet alleen (vergelijk o. a. het eerste deel mijner „Mehrdimensionale Geometrie", deel XXXV der Sammlung Schubert", N°. 102, 103) de meetkundige plaats eener tweevoudig oneindige reeks van transversalen g_∞, doch tevens de meetkundige plaats eener enkelvoudig oneindige reeks van vlakken ε_∞, waarvan elk met $\varepsilon_\infty^{(1)}$, $\varepsilon_\infty^{(2)}$, $\varepsilon_\infty'^{(1)}$ op de lijnen g_∞ puntenviertallen met een bepaalde dubbelverhouding insnijdt, d. w. z. V_3^3 is de drager van twee incidente stelsels, die we naar den aard en de veelvuldigheid der elementen door $(g_\infty)_2$ en $(\varepsilon_\infty)_1$ voorstellen. Naast het algemeene geval, waarin $\varepsilon_\infty'^{(2)}$ drie niet op een rechte gelegen punten met V_3^3 gemeen heeft, kan zich dan de bijzonderheid voordoen, dat $\varepsilon_\infty'^{(2)}$ een lijn gemeen heeft met een der vlakken ε_∞ van $(\varepsilon_\infty)_1$ of met een dier vlakken samenvalt; hieraan beantwoorden de bijzonderheden, dat twee van

de drie in het algemeen verschillende standhoeken of alle drie deze hoeken aan elkaar gelijk worden. In het laatste geval der drie gelijke standhoeken, waartoe we ons hier bepalen, bestaat dan tusschen de beide incidente stelsels $(g_\infty)_2$ en $(\varepsilon_\infty)_1$ dit verband, dat het verbindingsvlak van een willekeurig punt O in het eindige met een willekeurige lijn g_∞ van $(g_\infty)_2$ standvlak is voor het paar ruimten, dat O met elk van twee willekeurig gekozen vlakken ε_∞ van $(\varepsilon_\infty)_1$ verbindt. Laat men nl. op elk der lijnen g_∞ van $(g_\infty)_2$ die punten met elkaar overeenkomen, welke in de door de snijpuntenparen dier lijn met de vlakken $\varepsilon_\infty^{(1)}$, $\varepsilon_\infty'^{(1)}$ en $\varepsilon_\infty^{(2)}$, $\varepsilon_\infty'^{(2)}$ bepaalde involutie bij elkaar behooren, dan worden de vlakken ε_∞ van $(\varepsilon_\infty)_1$ involutorisch gepaard, waarmit volgt, dat het aan een vlak ε_∞ van de varieteit V_3^3 loodrecht toegevoegde vlak ε'_∞ eveneens in V_3^3 ligt, enz.

De beide dubbelvlakken ε_i, ε_j van de involutie $(\varepsilon_\infty, \varepsilon'_\infty)$ maken deel uit van de oneindig verre onbestaanbare hyperspheer B_4^2 met vier afmetingen, die gemeen is aan alle hyperspheren B_5^2 met vijf afmetingen van R_6. Dus bestaat de doorsnee V_2^6 van V_3^3 en B_4^2 uit deze twee vlakken en een V_2^4, welke nu noodzakelijk de meetkundige plaats moet zijn van de transversalen g_∞ van $(g_\infty)_2$, die geheel op B_4^2 liggen. Terwijl de op een willekeurige rechte van ε_∞ rustende lijnen g_∞, zooals bekend is, een oppervlak van den tweeden graad vormen, is de meetkundige plaats der op de kegelsnee van doorsnee van ε_∞ en B_4^2 rustende lijnen g_∞ dus een V_2^4.

4. Zijn eindelijk in R_{2n} twee ruimten R_n willekeurig aangenomen, dan vormen deze, zooals boven reeds werd opgemerkt, in hun snijpunt O in het algemeen n van elkaar verschillende hoeken met elkaar en rust de oneindig verre lijn van het standvlak van elk dier hoeken in de oneindig verre ruimte R_{2n-1} van R_{2n} weer op vier ruimten R_{n-1}, de oneindig verre ruimten $R_{n-1}^{(1)}$, $R_{n-1}^{(2)}$ van de twee gegeven ruimten $R_n^{(1)}$, $R_n^{(2)}$ en de ruimten $R_{n-1}^{\prime(1)}$, $R_{n-1}^{\prime(2)}$, die loodrecht toegevoegd zijn aan deze. Doet zich nu het bijzondere geval voor, dat iedere rechte, die op drie der vier ruimten $R_{n-1}^{(1)}$, $R_{n-1}^{(2)}$, $R_{n-1}^{\prime(1)}$, $R_{n-1}^{\prime(2)}$ rust, dit ook op de vierde doet, dan zijn de n standhoeken onderling gelijk en is de meetkundige plaats van het n-voudig oneindig stelsel $(g_\infty)_n$ der oneindig verre lijnen g_∞ van de standvlakken een varieteit V_n^n van den graad n met n afmetingen, die tevens als meetkundige plaats van een enkelvoudig oneindig aantal ruimten R_{n-1}, d. i. in

den vorm $(R_{n-1})_1$ verschijnt, nl. van de ruimten R_{n-1}, die met $R^{(1)}_{n-1}$, $R^{(2)}_{n-1}$, $R'^{(1)}_{n-1}$ en nu ook met $R'^{(2)}_{n-1}$ op de lijnen g_∞ van $(g_\infty)_n$ onderling projectieve puntreeksen insnijden. Een vlak, dat een willekeurig punt O in het eindige met een lijn g_∞ van $(g_\infty)_n$ verbindt, is dan steeds weer standvlak van elke twee der ruimten R_n, die O met de ruimten R_{n-1} van $(R_{n-1})_1$ verbinden.

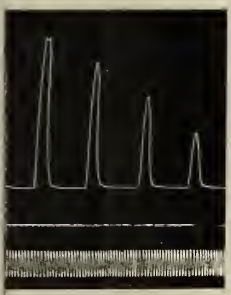
Zooals onmiddellijk blijkt, splitst zich in dit bijzondere geval de doorsnee V^{2n}_{n-1} van V^n_n met de hyperspheer B^2_{2n-1} met $2n-2$ afmetingen gemeen aan alle hyperspheren B^2_{2n-1} van R_{2n} in de twee dubbelruimten $R^{(i)}_{n-1}$, $R^{(j)}_{n-1}$ van de involutie der loodrecht aan elkaar toegevoegde ruimten R_{n-1}, R'_{n-1} van $(R_{n-1})_1$ en in een $V^{2(n-1)}_{n-1}$, meetkundige plaats der geheel op B^2_{2n-1} gelegen lijnen g_∞ van $(g_\infty)_n$.

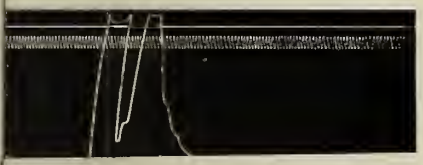
Physiologie. — De Heer Place biedt namens den Heer J. W. Langelaan aan: „*Het entropie principe in de physiologie.*" (Derde mededeeling).

Alle onderzoekingen, welke ten doel hebben gehad de wet van Fechner aan het experiment te toetsen, hebben geleerd, dat slechts binnen een klein interval en dan nog slechts bij benadering aan deze wet voldaan wordt. Ten einde de oorzaken dezer afwijkingen op te sporen, heb ik getracht de wet van Fechner (als physiologische wet beschouwd) uit een algemeen physisch principe af te leiden. Uit deze afleiding is gebleken, dat zeer bijzondere praemissen aan deze formule ten grondslag liggen, en dat de omstandigheden door deze praemissen gesteld, nooit in de natuur te verwezenlijken zijn. Over den aard en de richting waarin deze afwijkingen vallen, leerde het onderzoek niets.

In eene reeks experimenten heb ik getracht zoo nauwkeurig mogelijk de voorwaarden te scheppen, welke de wet volgens hare afleiding eischt. Ten dien einde werd bij eenen kikker [1]) de medulla tusschen schedel en eersten wervel doorgesneden; vervolgens werd de geheele

[1]) Kleine mannlijke exemplaren van Rana esculenta bleken voor de proef het meest geschikt.





$$R = 171 \times 10^{-5}$$

$$\frac{\Delta R}{\quad} = 0.206$$

den vorm $(R_{n-1})_1$ verschijnt, nl. van de ruimten R_{n-1}, die met $R^{(1)}_{n-1}$, $R^{(2)}_{n-1}$, $R'^{(1)}_{n-1}$ en nu ook met $R'^{(2)}_{n-1}$ op de lijnen g_∞ van $(g_\infty)_n$ onderling projectieve puntreeksen insnijden. Een vlak, dat een willekeurig punt O in het eindige met een lijn g_∞ van $(g_\infty)_n$ verbindt, is dan steeds weer standvlak van elke twee der ruimten R_n, die O met de ruimten R_{n-1} van $(R_{n-1})_1$ verbinden.

Zooals onmiddellijk blijkt, splitst zich in dit bijzondere geval de doorsnee V^{2n}_{n-1} van V^n_n met de hyperspheer B^2_{2n-1} met $2n-2$ afmetingen gemeen aan alle hyperspheren B^2_{2n-1} van R_{2n} in de twee dubbelruimten $R^{(i)}_{n-1}$, $R^{(j)}_{n-1}$ van de involutie der loodrecht aan elkaar toegevoegde ruimten R_{n-1}, R'_{n-1} van $(R_{n-1})_1$ en in een $V^{2(n-1)}_{n-1}$, meetkundige plaats der geheel op B^2_{2n-1} gelegen lijnen g_∞ van $(g_\infty)_n$.

Physiologie. — De Heer Place biedt namens den Heer J. W. Langelaan aan: *„Het entropie principe in de physiologie."* (Derde mededeeling).

Alle onderzoekingen, welke ten doel hebben gehad de wet van Fechner aan het experiment te toetsen, hebben geleerd, dat slechts binnen een klein interval en dan nog slechts bij benadering aan deze wet voldaan wordt. Ten einde de oorzaken dezer afwijkingen op te sporen, heb ik getracht de wet van Fechner (als physiologische wet beschouwd) uit een algemeen physisch principe af te leiden. Uit deze afleiding is gebleken, dat zeer bijzondere praemissen aan deze formule ten grondslag liggen, en dat de omstandigheden door deze praemissen gesteld, nooit in de natuur te verwezenlijken zijn. Over den aard en de richting waarin deze afwijkingen vallen, leerde het onderzoek niets.

In eene reeks experimenten heb ik getracht zoo nauwkeurig mogelijk de voorwaarden te scheppen, welke de wet volgens hare afleiding eischt. Ten dien einde werd bij eenen kikker [1]) de medulla tusschen schedel en eersten wervel doorgesneden; vervolgens werd de geheele

[1]) Kleine mannlijke exemplaren van Rana esculenta bleken voor de proef het meest geschikt.

Fig. II. (Proef N°. 24.) Stemvork 2 trillingen per sec.

$\frac{\Delta R}{R} = 0.168$

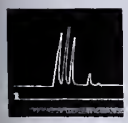
$R = 19.1 \times 10^{-5}$

Fig. I. (Proef N°. 14.) Stemvork 2 trillingen per sec.

1

$R = 26.6 \times 10^{-5}$

2



$R = 31.6 \times 10^{-5}$

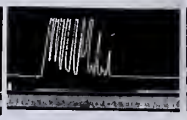
$\frac{\Delta R}{R} = 0.158$

3

$R = 34.5 \times 10^{-5}$

$\frac{\Delta R}{R} = 0.086?$

4



$R = 37.7 \times 10^{-5}$

$\frac{\Delta R}{R} = 0.085$

5

$R = 40.0 \times 10^{-5}$

$\frac{\Delta R}{R} = 0.058$

8

$R = 46.3 \times 10^{-5}$

$\frac{\Delta R}{R} = 0.059$

10

$R = 55.2 \times 10^{-5}$

$\frac{\Delta R}{R} = 0.098$

Fig. III. (Proef N°. 35.) Stemvork 2 trillingen per sec.

5

$R = 171 \times 10^{-5}$

$\frac{\Delta R}{R} = 0.206$

3

$R = 96.8 \times 10^{-5}$

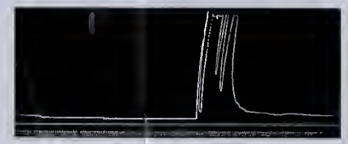
$\frac{\Delta R}{R} = 0.234$

6

$R = 193.4 \times 10^{-5}$

$\frac{\Delta R}{R} = 0.125$

10



$R = 413.9 \times 10^{-5}$

$\frac{\Delta R}{R} = 0.093$

Fig. IV. (Proef N°. 50.) Stemvork 2 trillingen per sec.

kikvorsch met uitzondering van den achterpoot, welke voor het experiment gebruikt werd, in watten gepakt en tegen een glazen staafje bevestigd. De poot hing in een wijd glas hetwelk ongeveer 600 Ccm. vloeistof kon bevatten. In de zool van den voet werd een haakje geslagen en aan dit haakje een paardenhaar bevestigd, hetwelk door eene zeer kleine opening in den bodem van het vat, naar buiten reikte en daar aan den arm van een lengteschrijver verbonden was. De kleine opening, waardoor het paardenhaar ging, was opgevuld met vaseline; dit verhinderde nagenoeg volkomen uitdruppelen van vloeistof, terwijl de wrijving, welke het paardenhaar ondervond, zeer gering was. Door aanhangen van een gewicht aan den lengteschrijver werd de poot met 15 gram belast. Vervolgens werd het vat gevuld met 350 Ccm. water, en de poot zoo gesteld, dat hij tot de knie ondergedompeld was. Aan het statief, hetwelk het glas en den kikker droeg, was tevens een klem bevestigd, welke een buret omvatte. Deze buret bevatte eene oplossing van oxaalzuur in gedestilleerd water. Door openen van de kraan vloeide deze oplossing in het water waarin de poot hing. Een gebogen roerstaaf, welke voortdurend in langzame beweging gehouden werd (doch de poot niet aanraakte), zorgde voor eene regelmatige verdeeling van het zuur door de vloeistof. Aan de vloeistof werd nu langzaam zooveel zuur toegevoegd tot de poot juist begon te contraheeren. Door den lengteschrijver werd de verticale beweging van den poot, driemaal vergroot, op een langzaam roteerenden cylinder geregistreerd. Ten einde te groote uitslagen te voorkomen, stuitte de lengteschrijver tegen een blokje van kurk, zoodat de contractie aanvankelijk isotonisch, daarna isometrisch verliep.

Nadat de poot weer tot rust gekomen is, wordt ongeveer 5 minuten gewacht, en vervolgens opnieuw zooveel zuur toegevoegd, tot weder eene groep reflexcontracties optreedt. Het zuur in de buret bevatte bij deze proeven 40 gram oxaalzuur per liter oplossing. Als maat van den prikkel in physische eenheden werd de concentratie van het zuur, waarin de poot gedompeld was, gekozen. Onder concentratie werd verstaan de verhouding tusschen de gewichtshoeveelheden oxaalzuur en water, terwijl als gewichtseenheid het moleculairgewicht (126 voor oxaalzuur, 18 voor water) gekozen werd.

Het resultaat der proeven werd op de volgende wijze in eene tabel weergegeven. De eerste kolom bevat de grootte der zuurconcentratie in het vat, juist op het oogenblik, dat de poot een groep reflexcontracties begint te vertoonen. De tweede kolom bevat den aangroei, welke de zuurconcentratie in het vat moet ondergaan, om opnieuw reflexcontracties te voorschijn te roepen. De derde kolom bevat de verhouding tusschen deze grootheid en de absolute grootte der concen-

tratie op het oogenblik, dat de reflexcontractie optreedt. Deze kolom bevat dus het quotient van WEBER.

Gaan wij nu na in hoeverre dit experiment beantwoordt aan de condities door de formule gesteld. Uit de onderzoekingen van ECKHARD, KOSCHEWNIKOFF, C. MEYER en SHERRINGTON is gebleken, dat dezelfde ruggemergssegmenten welke de huid van den achterpoot innerveeren, tevens de spieren van den poot van zenuwen voorzien. Hebben wij het ruggemerg hoog doorgesneden en het daardoor aan den invloed der hoogere centra onttrokken, dan bezitten wij in den achterpoot, een segmentaal primair reflexapparaat. De ontvangorganen van dit reflexapparaat liggen in de huid, terwijl de spier de transformator vormt. Aannemende de eenvoudige verdeelingswet, registreer ik nu slechts het mechanisch verschijnsel. In dit opzicht beantwoordt de proef aan de gestelde condities.

De beoordeeling van het mechanisch effect levert groote moeilijkheid op, aangezien de nieuwe evenwichtstoestand niet terstond, doch slechts na slingeren om dezen nieuwen toestand bereikt wordt. Daarom is het bezwaarlijk te zeggen, welk deel van het totale effect wij als de grootheid $\triangle E$ der formule moeten beschouwen. Fig. I is de reproductie eener typische curve. Nadat het reflexapparaat volkomen rustig is, wordt op het oogenblik, hetwelk in de figuur door een paar streepjes op de horizontale lijn is aangeduid, de kraan der buret geopend en langzaam oxaalzuur onder gestadig roeren der vloeistof, toegevoegd. Op het oogenblik dat de eerste contractie optreedt wordt de kraan der buret gesloten en geen zuur meer toegevoegd. Op dit oogenblik bedroeg de toeneming der concentratie 3.2×10^{-5} terwijl de aanvankelijke concentratie 15.9×10^{-5} was. De curve stelt het mechanisch effect voor, welke van deze toeneming der zuurconcentratie het gevolg is. Dit effect bestaat uit een groep groote contracties gevolgd door kleinere van afnemende hoogte. Waar men aanvankelijk geneigd mocht zijn deze groep groote contracties als het mechanisch effect te beschouwen, overeenkomend met de grootheid $\triangle E$ der formule, wordt deze opvatting zeer bezwaarlijk, wanneer het mechanisch effect een vorm aanneemt, zooals door de curve, welke in Fig. II gereproduceerd is, wordt voorgesteld. Als gevolg eener kleine toeneming der concentratie zien wij niet een, zij het ook gedeeltelijk, gedetermineerd effect optreden, doch het reflexapparaat geraakt in rythmische contractie. Waar in het eerste geval het chemisch systeem voldoende graad van demping bezit om na enkele slingeringen den nieuwen evenwichtstoestand te bereiken, is deze demping in het tweede geval veel geringer en, eens uit zijn evenwichtstoestand gebracht, blijft het systeem slingeren om zijn nieuwen

evenwichtstoestand. Deze slingering verraadt zich naar buiten als een rythmisch mechanisch effect. Is de demping uiterst gering, dan kan het reflexapparaat meerdere uren en dikwijls zeer regelmatig in rythmische contractie geraken [1]). Onder deze omstandigheden is echter ΔE geen gedetermineerde grootheid en aan den eisch der formule, dat ΔE in de opvolgende bepalingen gelijk groot zij, kan het experiment niet voldoen. Gebruiken wij slechts die proeven, waarin de demping vrij aanzienlijk is, en de nieuwe evenwichtstoestand na enkele slingeringen wordt bereikt, dan voldoet ΔE aan de voorwaarde, dat zij in de opvolgende bepalingen een kleine grootheid voorstelt. Een andere meer bepaalde opvatting dezer grootheid laat

TABEL I. (Fig. V).

No 4. (12 9. 01.)

Conc.	Δ Conc.	$\frac{\Delta \text{ Conc.}}{\text{Conc.}}$
0.0×10^{-5}		
	10.1×10^{-5}	
10.1		
	2 8	0.218
12.9		
	3 4	0.209
16.3		
	4.0	0.196
20.3		
	4 1	0.167
24.4		
	4.3	0.150
28 7		
	4.9	0 147
33.6		
	4.8	0.123
38.4		
	10 7	0 218
49 1		
	20.8	0 298
69.9		
	10.7	0.133
80 6		

Doorsnijding der medulla 10 A.M.
begin der proef 11.15 A.M.
Temp. 13 5 C.

TABEL II. (Fig. VI.)

No 35. (25. 12. 01)

Conc.	Δ Conc.	$\frac{\Delta \text{ Conc.}}{\text{Conc.}}$
0.0×10^{-5}		
	26.6×10^{-5}	
26 6		
	5 0	0.158
31.6		
	2.9	0.086?
34.5		
	3.2	0.085
37.7		
	2 3	0.058
40 0		
	2 0	0.047
42 0		
	1 6	0 037
43.6		
	2.7	0.059
46.3		
	3 5	0.069
49.8		
	5.4	0.098
55.2		
	10.8	0.164
66.0		
	19.3	0 226
85.3		

Doorsnijding der medulla 10.35 A.M.
begin der proef 12.40 P M.
Temp. 13 C.

[1]) In dezen toestand schijnt mij het hart te verkeeren, en het ware de moeite waard vele experimenten uit de physiologie van het hart op dit rythmisch werkend reflexapparaat te herhalen.

het experiment niet toe. Door de toevoeging van zuur uit de bure aan de vloeistof waarin de poot gedompeld is, stijgt het niveau der vloeistof en hiermede neemt het oppervlak dat geprikkeld wordt toe. Ook in dit opzicht voldoet dus het experiment niet aan den strengen eisch der formule.

Soortgelijke experimenten, als door mij beschreven zijn, zijn eenige jaren eerder door WINKLER en VAN WAYENBURG verricht. De door hen gevolgde methode, die slechts in uitvoering van de mijne afweek, stelde hun slechts in staat het experiment over een klein interval van concentratieverandering uit te strekken. Voor dit kleine interval kwamen zij tot het besluit, dat het reflexapparaat van den kikvorsch aan de wet van FECHNER beantwoordt [1]). In de door hen megedeelde proeven bleken kleine afwijkingen van deze wet voor te komen en het was met de bedoeling deze afwijkingen nader te leeren kennen,

TABEL III.

No 21. (7. 12. 01.)

Conc.	Δ Conc.	$\frac{\Delta \text{ Conc.}}{\text{Conc}}$
0.0×10^{-5}		
	3.6×10^{-5}	
3.6		
	1.7	0.327
5.3		
	1.4	0.203
6.7		
	2.1	0.236
8.8		
	3.6	0.292
12.4		
	6.3	0.339
18.7		
	10.5	0.359
29.2		
	12.4	0.297
41.6		
	8.7	0.173
50.3		
	26.0	0.271
76.3		

Doorsnijding der medulla 10.15 A.M.
begin der proef 12.56 P.M.
Temp. 15 C.

TABEL IV. (Fig VII.)

No. 14. (21. 9. 01.)

Conc.	Δ Conc.	$\frac{\Delta \text{ Conc.}}{\text{Conc.}}$
0.0×10^{-5}		
	15.9×10^{-5}	
15.9		
	3.2	0.168
19.1		
	4.5	0.192
23.6		
	7.3	0.235
30.9		
	8.0	0.207
38.9		
	4.3	0.098
43.2		
	3.8	0.082
47.0		
	19.9	0.297
66.9		
	27.6	0.292
94.5		
	16.8	0.151
111.3		
	15.3	0.121
126.6		

Doorsnijding der medulla 10 P. M. 20. 9.
begin der proef 12.1 P. M. 21.9
Temp. 16.5 C.

[1]) VAN WAYENBURG, Dissertatie 1897. pag. 117.

dat ik dezelfde proeven over een grooter interval uitgebreid, herhaalde.

Tabel I, II, III en IV stellen vier dezer experimenten voor. Verstaan wij onder R de grootte van den prikkel in physische maat (i. e. de concentratie der zuuroplossing waarin de poot gedompeld is) en onder ΔR de grootte der aangroeiing, welke deze prikkel moet ondergaan om eene verandering in het systeem te voorschijn te roepen, dan blijkt het quotient $\frac{\Delta R}{R}$ niet gelijk aan eene constante grootheid, doch in het algemeen eene functie van R. Fig. V, VI, en VII

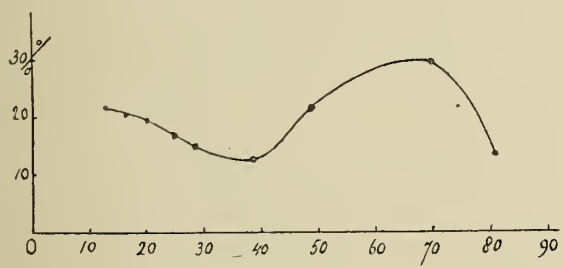


Fig. V (tab. I, proef 4).

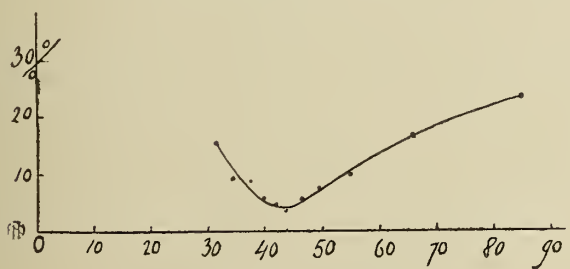


Fig. VI (tab. II, proef 35).

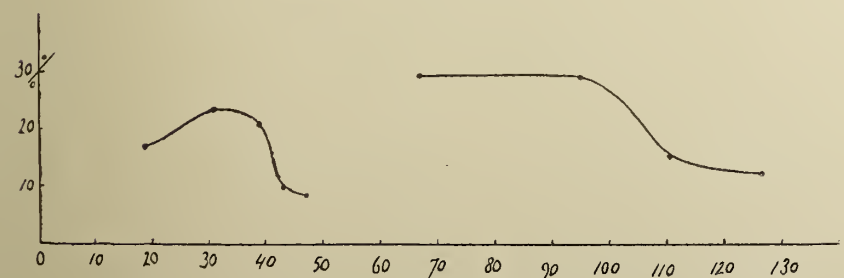


Fig. VII (tab. IV, proef 14).

zijn de graphische voorstellingen van Tabel I, II en IV. In deze graphische voorstelling heb ik de hoeveelheid water als constant beschouwd (10^5 gewichtseenheden) en als abscissen uitgezet het aantal opgeloste gewichtseenheden van het zuur. De relatieve toenemingen van de zuurconcentratie in procenten, zijn als ordinaten gekozen. De

punten, welke opvolgende bepalingen weergeven, heb ik door eene lijn vereenigd. De graphische voorstelling van het resultaat der proef door eene continue lijn is slechts eene benadering, blijvend in denzelfden gedachtengang als die, welke er ons toe geleid heeft het verschijnsel analytisch voor te stellen door eene continue functie.

Ware aan de wet van FECHNER voldaan, dan zou de lijn, welke graphisch het quotient $\frac{\triangle R}{R}$ voorstelt als functie van R, eene rechte zijn. In de plaats daarvan levert het experiment eene kromme lijn. Ten einde de vorm dezer kromme nader toe te lichten, is Fig. V de graphische voorstelling van een experiment, waarbij de eerste dalende tak door een zoo groot mogelijk aantal waarnemingen is bepaald. Fig. VI vertoont eene reductie in de uitgestrektheid van den eersten afdalenden tak en hierdoor is het mogelijk de opstijgende tak door een groot aantal waarnemingen te bepalen. In het experiment, weergegeven door Fig. VII, is deze reductie van den eersten afdalenden tak zoo groot, dat deze in het experiment niet meer optreedt; hierdoor is het mogelijk de top van den opstijgenden tak en de daarop volgende dalende tak nader te bestemmen. Het geheele beloop van dezen tweeden afdalenden tak kan ik niet aangeven, aangezien steeds op een punt, hetwelk dicht bij een tweeden minimum schijnt te liggen eene discontinuiteit optreedt. Na deze discontinuiteit zet een nieuwe periode in, en zoo ver als het mogelijk is deze nieuwe periode te vervolgen, blijkt zij steeds aanzienlijk grooter te zijn, terwijl de oscillatie, welke de waarde van het quotient $\frac{\triangle R}{R}$ in deze periode vertoont naar verhouding kleiner schijnt. Het quotient $\frac{\triangle R}{R}$ moet dus voor een huid-spier reflexapparaat als eene periodieke functie van R worden beschouwd. Vragen wij ons af welke de beteekenis dezer discontinuiteit moet zijn, dan schijnen alleen die variabelen, welke de voorstelling der onafhankelijk veranderlijke bestanddeelen van het chemisch systeem zijn, voor discontinue variaties vatbaar. Hierdoor ondergaat het systeem eene verandering van aard en daarmede gepaard moet gaan eene discontinue variatie van de grootheid K, welke in formule I der tweede mededeeling optreedt. Hetzelfde verschijnsel schijnt de door MASSART meegedeelde proef te vertoonen [1]). Een tweede verschijnsel, dat somtijds in mijne proeven optrad, bestond in het uiteenvallen eener periode in meerdere deelen. Fig. VIII (tab. V), is de graphische voorstelling van een dergelijk experiment.

---

[1]) Bull. Acad. royale de Belgique. 3me Série, T. 16, 1888, pag. 590.

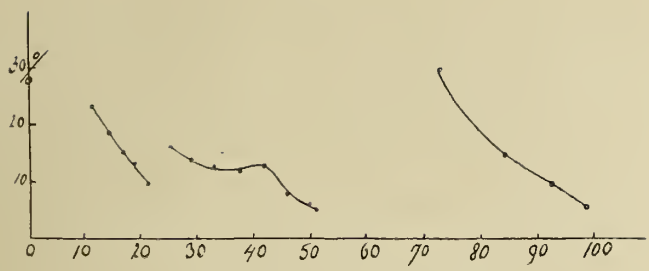


Fig. VIII (tab. V, proef 25).

TABEL V. (Fig. VIII.)

No. 25. (11. 12. 01.)

Conc.	Δ Conc.	$\frac{\Delta \text{ Conc.}}{\text{Conc.}}$
0.0×10^{-5}		
	8.8×10^{-5}	
8.8		
	2.7	0.232
11.5		
	2.7	0.187
14.2		
	2.6	0.156
16.8		
	2.4	0.129
19.2		
	2.0	0.093
21.2		
	4 0	0.160
25.2		
	4.0	0.136
29.2		
	4.1	0.123
33.3		
	4.5	0.120
37.8		
	4.3	0.123
42.1		
	3.8	0.079
45.9		
	3.0	0.061
48.9		
	2 5	0.050
51.4		
	21.0	0.289
72.4		
	11.8	0.141
84.2		
	: .1	0.097
93.3		
	5.0	0.051
98.3		

Doorsnijding der medulla 8.30 A.M.
begin der proef 12.5 P.M.
Temp. 13 C.

Zoover mijne onderzoekingen reiken, kan in eene gegeven periode op ieder oogenblik een kleine discontinuiteit optreden, gevolgd door het inzetten eener nieuwe periode.

Vergelijken wij deze resultaten verkregen bij het primair reflexapparaat met die der experimenteele psychologie, dan blijkt in vele punten overeenstemming te bestaan. Zooals uit het kritisch overzicht van FOUCAULT [1]) blijkt, wordt ook daar voor het quotient $\frac{\triangle R}{R}$ bijna steeds eene variabele grootheid gevonden, welke een minimum vertoont. De vorm der curve welke het quotient $\frac{\triangle R}{R}$ als functie van R voorstelt, doet vermoeden, dat de experimenteele psychologie slechts een deel eener periode gezien heeft. Door het uiteenvallen eener periode in meerdere deelen, ontstaan schijnbaar multiple minima voor het quotient $\frac{\triangle R}{R}$ en ook dit treedt in sommige experimenten der experimenteele psychologie te voorschijn. In deze opzichten bestaat dus overeenstemming tusschen de resultaten van het psychologisch en van het physiologisch experiment.

Bij de beoordeeling van het mechanisch effect, heb ik er opgewezen, hoe dit in hooge mate afhankelijk is van den graad van demping van het systeem. De mate dezer demping wordt bepaald door de passieve weerstanden in het chemisch systeem. Zijn deze passieve weerstanden gering, dan zal ook eene kleine aangroeiing van R voldoende zijn eene verandering in het systeem te voorschijn te roepen. De waarde van het quotient $\frac{\triangle R}{R}$ welke derhalve een maat is van de grootte dezer passieve weerstanden, zal dus ook den graad van demping bepalen.

In overeenstemming hiermede leert het experiment, dat de hoogte en het aantal der heffingen in iedere opvolgende bepaling toeneemt met afneming van de waarde van het quotient $\frac{\triangle R}{R}$. Figuur III (tab. II) waarneming 2, 3, 4, 5 toont dit duidelijk aan. Bij de 5de waarneming is de demping zoo gering, dat het systeem gedurende meerdere seconden blijft slingeren. Waarneming 8 en 10 vertoonen dit zelfde verschijnsel bij hoogere waarde van R, in dezelfde waarnemingsreeks. Vergelijken wij echter met elkaar waarneming 8 met waarneming 5, in welke beide waarnemingen de grootte van het quotient $\frac{\triangle R}{R}$ bijna

[1]) M. FOUCAULT. La psychophysique, 1901.

gelijk is, en evenzoo waarneming 10 met waarneming 3 en 4 dan blijkt, dat de mate van demping in de tweede plaats afhankelijk is van de absolute grootte van R. Op grond van deze en meerdere soortgelijke waarnemingen kunnen wij zeggen, dat de demping toeneemt met toenemende waarde van R en met toenemende waarde van het quotient $\frac{\Delta R}{R}$.

Hierbij moeten wij in het oog houden, dat de eerste waarneming steeds eene bijzondere plaats inneemt; voor deze waarneming is ΔR steeds zeer groot en, ofschoon de gevolgde methode niet toelaat het quotient $\frac{\Delta R}{R}$ voor deze waarneming te bepalen, is dit quotient vermoedelijk eveneens zeer groot. Niettegenstaande dit zien wij steeds dat de demping gering is en hieruit zou men moeten besluiten, dat de invloed van de absolute grootte van R op den graad van demping in den beginne, overwegend is.

Dezelfde experimenten, welke ik voor den kikker met hoog doorgesneden ruggemerg beschreven heb, kunnen met volkomen intacte kikvorschen worden uitgevoerd. Hiertoe is echter noodig het geheele dier, met uitzondering van den achterpoot welke voor het experiment gebruikt wordt, goed in watten in te pakken. Zorgt men, dat het dier noch door tactiele, noch door geluidsindrukken getroffen wordt, dan laat het ook onder deze omstandigheden rustig met zich experimenteeren [1]). In dit geval is het resultaat der proef aan het vorige gelijk.

Figuur IX (tab. VI) is de graphische voorstelling van een experi-

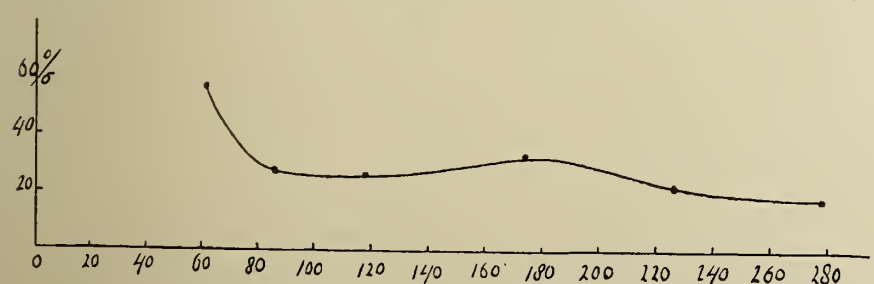


Fig. IX (Tab. VI, proef 46).

ment. Is de eerste periode klein, dan is het ook hier mogelijk een deel eener tweede periode te zien optreden (Fig. X, tab. VII).

Deze tweede periode schijnt eveneens grooter dan de eerste, terwijl de oscillatie welke de waarde van het quotient $\frac{\Delta R}{R}$ in deze periode ver-

[1]) In deze proeven bevatte de zuuroplossing in de buret 80 gram oxaalzuur per liter oplossing.

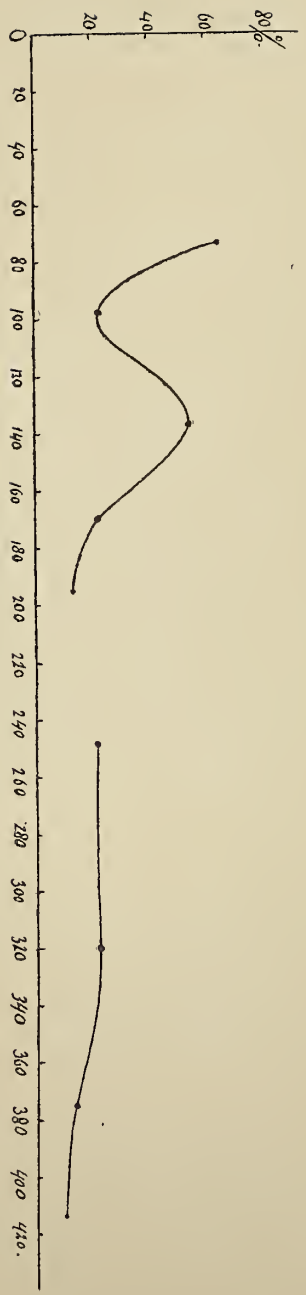


Fig. X (tab. VII proef 50).

TABEL VI. (Fig. IX.)

No. 46. (18. 1. 02.)

Conc.	Δ Conc.	$\frac{\Delta \text{ Conc.}}{\text{Conc.}}$
0.0×10^{-5}		
	26.9×10^{-5}	
26.9		
	34.6	0.562
61.5		
	24.1	0 282
85.6		
	32.1	0.273
117.7		
	55.9	0.322
173.6		
	52.3	0.231
225.9		
	52.2	0.187
278.1		

Medulla intact. Begin der proef 11.46 A.M. Temp. 13.5 C.

TABEL VII. (Fig. X.)

No 50. (26. 1. 02.)

Conc.	Δ Conc.	$\frac{\Delta \text{ Conc.}}{\text{Conc.}}$
0.0×10^{-5}		
	29.3×10^{-5}	
29 3		
	44.9	0.605
74.2		
	22.6	0.234
96.8		
	39.0	0 546
135.8		
	35 2	0 206
171.0		
	24.4	0 125
195.4		
	53.0	0.213
248.4		
	71.6	0.224
320.0		
	55.4	0.148
375.4		
	38.5	0.093
413.9		

Medulla intact. Begin der proef 3.0 P.M. Temp. 11.5 C.

toont naar verhouding eveneens kleiner schijnt. Het aantal mijner waarnemingen waarin eene tweede periode optreedt, is echter niet groot. Met waarschijnlijkheid kunnen wij dus ook in dit geval zeggen, dat het quotient $\frac{\triangle R}{R}$ als eene periodieke functie van R is te beschouwen. De waarde van het quotient $\frac{\triangle R}{R}$ in deze proeven is aanzienlijk hooger dan in de vorige experimenten, terwijl in overeenstemming hiermede het systeem in hooge mate gedempt is.

Figuur IV (tab. VII) welke de reproductie voorstelt van vier waarnemingen uit eene zelfde reeks, toont dit duidelijk aan; na enkele slingeringen wordt de nieuwe evenwichtstoestand bereikt. Vergelijken wij waarneming 3, 5 en 6 dan blijkt het systeem bij de derde waarneming aperiodisch, volkomen gedempt; bij waarneming 5 en 6 neemt met dalende waarde van het quotient $\frac{\triangle R}{R}$ ook de demping af. Bij de tiende waarneming, waar het quotient $\frac{\triangle R}{R}$ een zeer lage waarde vertoont, is de demping niettegenstaande de hooge waarde van R gering. Vatten wij deze verschillen kort samen, dan moeten wij zeggen, dat tengevolge der hooge doorsnijding der medulla, de passieve weerstanden in het chemisch systeem van het huid-spier reflexapparaat aanzienlijk geringer worden. Op grond van klinische waarneming voornamelijk het plantair reflex betreffend schijnt het mij, dat wij hier met een zeer algemeen verschijnsel te doen hebben, hetwelk steeds optreedt wanneer systemen wegvallen. In dit geval vertoonen de overblijvende systemen geringer graad van demping, tengevolge der geringere passieve weerstanden in het chemisch systeem. Het is duidelijk, dat een goede motorische functie slechts mogelijk is, wanneer de graad van demping zoover gaat, dat het systeem nagenoeg aperiodisch is, en de functiestoornissen welke bij sclérose en plaques, bij tabes dorsalis en bij vele andere ziekten van het zenuwstelsel optreden danken tendeele aan de afnemende demping in het reflexapparaat hun ontstaan.

Is het systeem volkomen gedempt, dus aperiodisch, dan is hierdoor de grootheid $\angle E$ een volkomen gedetermineerde grootheid. Aan dezen eisch moeten ook de systemen voldoen, tot welke de experimenteele psychologie haar proeven uitstrekt; wordt hieraan niet voldaan, dan is evenals in het physiologisch experiment het effect een niet gedetermineerde grootheid.

Plantenkunde. — De Heer Hugo de Vries biedt namens den Heer E. Verschaffelt een opstel aan: *„Over het blauwzuur in de uitloopende knoppen bij Prunus"*.

Gedurende den verloopen winter en het voorjaar van 1902, heb ik een reeks bepalingen verricht der hoeveelheid cyaanwaterstof welke uit verschillende organen van *Prunus*-soorten kan worden vrij gemaakt, met het doel de veranderingen na te gaan die bij het uitloopen der knoppen ten opzichte der blauwzuurverbindingen optreden. Bij deze bepalingen werd steeds op de volgende wijze gebruik gemaakt van de Liebig'sche titreermethode. De te onderzoeken plantendeelen — meestal 5—15 gr. versch geplukt materiaal — werden in 200—300 cM³. water even verhit tot 60° C., om het protoplasma te dooden zonder de emulsine te vernietigen. Hoewel, zooals aanstonds zal blijken, deze behandeling aan het doel beantwoordt, werd, om zekerheid te hebben dat geen cellen levend waren gebleven, of na eenige uren, of den volgenden dag, nogmaals even tot 60° verhit. Tusschen beide bewerkingen, en ook minstens 24 uren na de tweede verhitting, bleven de plantendeelen, onder water gedompeld, in een met een kurken stop goed afgesloten kolf staan, om aan de emulsine de gelegenheid te geven tot volledige omzetting der HCN-glukosieden. Daarna werd in een kolfje, waarin eenige druppels kaliloog, overgedestilleerd, en de titratie volgens de in de handboeken opgegeven methode, met $^1/_{10}$ normaal zilvernitraat, verricht. Steeds werd opgevangen in een 100 cM³.-kolfje; met een pipet een bepaald volume daarvan afnemend kon ik de titratie in eenzelfde proef twee of driemaal herhalen; bij de door mij gebruikte hoeveelheden plantenstof en water, bleek zonder uitzondering al het blauwzuur met de eerste 100 cM³. water te zijn overgegaan.

Hoe noodzakelijk het is de voorwerpen, na het dooden, eenigen tijd te laten macereeren, kan blijken uit de volgende voorproef.

Van 25 eenjarige bladeren van *Prunus Laurocerasus* (Hortus Amsterdam), 9. 12. 01. geplukt, werden aan weerszijden van de middennerf de helften der laminae afgesneden. Helften *a* wogen 11,85 gr.; helften *b* 11,35 gr. De eerste portie werd terstond, na met de noodige hoeveelheid water te zijn overgoten, afgedestilleerd. Gevonden werd 0,0160 gr. HCN. De portie *b*, na tot 60° te zijn verhit, bleef onder water staan tot den volgenden dag; de analyse gaf 0,0254 gr. HCN. Zoodra men evenwel beide porties bladhelften behandelt zooals *b*, is de overeenstemming der resultaten zeer bevredigend:

12. 12. 01. 25 bl., *a.*: 0,0223 gr., *b.*: 0,0226 gr. HCN.
13. 12. 01. 25 bl., *a.*: 0,0378 gr., *b.*: 0,0387 gr. HCN.
10. 1. 02. 25 bl., *a.*: 0,0239 gr., *b.*: 0,0242 gr. HCN.

Op een dergelijke manier kon ik mij overtuigen dat het ruim voldoende was, na het dooden bij 60°, één dag te laten macereeren om een volledige ontleding van het glukosied te bewerken; insgelijks dat het brengen van een twee—driehonderd cM³. water op 60°, tweemaal na elkaar, of zelfs éenmaal, in de plantendeelen geen levende plekken had overgelaten.

De onderzochte soorten waren *Prunus Laurocerasus L.* en *Prunus Padus L.* Het is voornamelijk mijn bedoeling geweest, de lotgevallen der blauwzuurverbindingen te volgen tijdens het uitloopen der bladknoppen. Daar van beide bovengenoemde soorten de vogelkers de vroegste is, en deze ook bij het brengen van afgesneden takken in de kweekkas, lang vóór de laurierkers groei ging vertoonen, werden met *P. Padus* de meest volledige proeven genomen, en dienden diegene met *P. Laurocerasus* meer als contrôle.

In de allereerste plaats stelde ik me de vraag of de in de rustende knoppen aanwezige hoeveelheid HCN, onverschillig onder welken vorm, bij het uitloopen veranderingen ondergaat. Om dit te weten te komen, is de kennis van het relatieve gehalte in knoppen en uitgeloopen schenten ontoereikend, maar moet de in een bepaald aantal knoppen bevatte hoeveelheid blauwzuur worden vergeleken met die welke in een zelfde aantal scheuten voorkomt. Door de sterk uiteenloopende afmetingen der knoppen zoowel als der daaruit op een gegeven oogenblik gegroeide loten, kon een bruikbaar gemiddelde waarde enkel worden verkregen door de analyse van een vrij groot aantal voorwerpen; hetgeen trouwens voor de knoppen reeds door hare kleinheid noodzakelijk werd gemaakt.

Van de in rustende knoppen van *P. Padus* aanwezige hoeveelheid HCN, geven de volgende drie analyses een voldoend nauwkeurige voorstelling:

10. 2. 02. 195 knoppen (Hortus A'dam); gew.: 4,80 gr.; HCN: 0,0067 gr.; dus 0,14 %, en in 100 knoppen: 0,0034 gr.

11. 2. 02. 280 kn. (H. A.); gew.: 6,35 gr.; HCN: 0,0094 gr., dus 0,15 %; in 100 kn. 0,0034 gr.

20. 3. 02. 100 kn. (H. A.) op het punt open te gaan; vele met groenen top.; gew.: 2,75 gr.; HCN: 0,0040 gr.; dus 0,15%; in 100 kn. 0,0040 gr.

In beide eerste analyses waren de knoppen, evenals ik dit steeds met alle onderzochte plantendeelen deed om blauwzuurverlies te

voorkomen, in haar geheel onder water gebracht en gedood. Daar evenwel de knopschubben wellicht het uittreden van glukosied en enzym hadden kunnen verhinderen, werden in de derde analyse de knoppen één voor één middendoor gesneden, om te zien of nu wellicht een hooger HCN-gehalte zou worden gevonden. Daar geen verschil van eenig belang is waar te nemen, is er wel geen cyaanwaterstof in de twee eerste gevallen aan de analyse ontsnapt.

Nu kwam het onderzoek der uitloopende knoppen aan de beurt.

2 Februari werden afgesneden takken van *Prunus Padus*, met het ondereinde in water, op eene goed verlichte plaats in de kweekkas gezet, bij eene gemiddelde temperatuur van 20° C. Na eenige weken waren tal van knoppen uitgeloopen en hadden korte, doch flink bebladerde scheuten gevormd; daarvan werden afgesneden:

5. 3. 02. 75 scheuten; gew.: 5,20 gr.; HCN: 0,0079 gr.; dus 0,15 %, en in 100 scheuten: 0,0105 gr.

Takken 26. 2. 02 in kweekkas gezet; daarvan genomen:

14. 3. 02. 60 scheuten; gew.: 8,70 gr.; HCN: 0,0108 gr.; dus 0,12 %, en in 100 scheuten: 0,0180 gr.

Uit het gewicht alleen der scheuten volgt reeds dat deze in de tweede proef verder gevorderd waren dan in de eerste. Het blijkt duidelijk hoe bij het uitloopen der knoppen, naarmate de jonge loten zich ontwikkelen, een toenemende hoeveelheid HCN-verbindingen daarin verschijnt; zoodanig dat zij in een nog jeugdig stadium drie tot vijfmaal zooveel bevatten als de knoppen waaruit zij zijn ontstaan. Daar het relatieve gehalte aan blauwzuur zoozeer van allerlei omstandigheden afhangt, en vooral van het watergehalte der scheuten, dat zelf in hooge mate wisselend kan zijn, is de verandering van dit procentisch HCN-gehalte tijdens het uitloopen veel minder interessant. Toch zal men getroffen worden door het feit dat, niettegenstaande het gewicht der uitloopende knoppen, in het onderzochte stadium, zeer aanzienlijk is toegenomen, het blauwzuurgehalte slechts weinig of niet afneemt.

Bij deze gelegenheid wilde ik in herinnering brengen dat Edm. en Em. Tuma [1]), die het gehalte aan cyaanwaterstof bepaalden in jonge bladknoppen van *P. Padus*, terwijl deze in April bezig waren open te gaan, dit gehalte niet hooger opgaven dan 0,05 %. Ongetwijfeld ligt dit hieraan dat de schrijvers, bij de door hen gebruikte methode van destillatie na toevoeging van een weinig zwavelzuur, geen volledige ontleding van het aanwezige glukosied hebben bereikt.

---

1) *Zeitschr Allgem. Oesterr. Apoth. Ver.* 1892. p. 330.

Thans rijst de vraag, of het in de uitloopende scheuten verschijnende blauwzuur daarin wordt gevormd, of anders wellicht uit de takken daarheen wordt vervoerd. Daar bij het ontplooien der groene blaadjes de assimilatie naar alle waarschijnlijkheid een aanvang neemt, bestaat de zeer voor de hand liggende mogelijkheid dat de optredende cyaanwaterstof in de jonge loten wordt gevormd door „photosynthese". Doch het is gemakkelijk uit te maken of dit laatste al dan niet plaats heeft. Daarover zullen proeven inlichten, waarbij het uitloopen in het donker geschiedde.

Takken van *Prunus Padus*, 10. 2. 02 in kweekkas gezet, onder een blikken stolp. Na eenige weken talrijke geëtioleerde scheuten.

5. 3. 02. 50 nog korte scheuten afgesneden; gew.: 5,40 gr.; HCN: 0,0061 gr.; dus 0,11 %, en in 100 scheuten: 0,0122 gr.

Takken 24. 2. 02 in donker; daarvan afgenomen: 17. 3. 02. 30 flinke geëtioleerde scheuten, meestal ½—1 dM. lang; gew.: 7,90 gr.; HCN: 0,0054 gr.; dus 0,07 %, en in 100 scheuten: 0,0180 gr.

Er kan dus geen twijfel zijn dat ook in het donker gevormde loten een veel aanzienlijker hoeveelheid blauwzuurverbindingen bevatten dan de rustende knoppen en dat deze derivaten niet door een assimilatorisch proces onder den invloed van het licht kunnen zijn ontstaan.

Tot resultaten van denzelfden aard voerde het onderzoek met *Prunus Laurocerasus:*

Rustende knoppen: 28. 12. 01. 115 knoppen, meestal okselknoppen (van de kweekerij van artsenijgewassen Groeneveld en Lindhout te Noordwijk); gew.: 1,65 gr.; HCN: 0,0040 gr.; dus 0,24 %, en in 100 knoppen: 0,0035 gr.

In het licht uitgeloopen scheuten (insgelijks meerendeels uit okselknoppen) 24. 4. 02. Op struiken van den Hortus te Amsterdam, 50 nog korte met bleekgroene, nog niet geheel ontplooide blaadjes bezette scheuten afgesneden; gew.: 9,30 gr.; HCN: 0,0278 gr.; dus 0,30 %, en in 100 scheuten: 0,0556 gr.

27. 4. 02. 50 scheuten, jonger dan de vorige, of pas uitgeloopen knoppen; gew.: 4,90 gr.; HCN: 0,0138 gr.; dus 0,28 %, en in 100 scheuten: 0,0276 gr. [1])

Geëtioleerde scheuten. Takken van *P. Laurocerasus* (Hortus) 23. 4. 02 in de kweekkas, in donker gezet; 10. 5. 02. 5 scheuten genomen; gew.: 2,25 gr.; HCN: 0,0047 gr.; dus 0,21 %, en in 100 scheuten: 0,0940 gr.

---

[1]) A. J. van de Ven. (*Cyaanwaterstofzuur bij de Prunaceae.* Dissertatie Amsterdam. 1898), geeft p. 34 voor uitloopende scheuten op 0,19—0,24 %.

Takken 25. 4. 02 in donker gezet; 4. 5. 02. 10 nog zeer korte scheuten genomen; gew.: 1,65 gr.; HCN: 0,0037 gr.; dus 0,22 %, en in 100 scheuten: 0,0370 gr.

Takken 27. 4. 02 in donker gezet; 12. 5. 02. 11 scheuten; gew.: 4,70 gr.; HCN: 0,0083 gr.; dus 0,18 %, en in 100 scheuten: 0,0755 gr. [1])

In verband met de uiteenzettingen naar aanleiding van *P. Padus* behoeven deze resultaten geen verdere toelichting. Dat in beide *Prunus*-soorten het relatieve HCN-gehalte geringer blijkt te zijn in de geëtioleerde loten dan in de groene heeft geen zeer groote beteekenis. Geëtioleerde takjes zijn inniers, o.a. door de geringer verdamping onder de ondoorschijnende stolpen, aanzienlijk rijker aan water.

Nu het blijkt dat ook in het donker uitloopende knoppen tijdens den groei rijker worden aan cyaanwaterstof, staan nog twee wegen open om dit verschijnsel te verklaren. Of het voor den dag komende blauwzuur, onder welken vorm het ook aanwezig moge zijn, ontstaat toch in de groeiend scheuten zelve uit andere stoffen; of het blauwzuur wordt ontleend aan de andere deelen der plant, de takken bij *P. Padus*, wellicht ook de overwinterende bladeren bij *P. Laurocerasus*. Tot mijn spijt is het me voorloopig niet mogen gelukken met zekerheid uit te maken welk dezer beide gevallen is verwezenlijkt; het eenige wat thans kan worden bewezen, is dat het in de scheuten optredende HCN niet wordt ontleend aan de onmiddellijk onder de knoppen gelegen stengelleden. De mogelijkheid dat het uit de verderaf gelegen plantendeelen is aangevoerd kan ik tot dusver niet als uitgesloten beschouwen.

Voor dit deel van het onderzoek werd wederom in hoofdzaak gebruik gemaakt van de vogelkers, die zich door het gemis aan bladeren in den winter het best daartoe leende. De bedoeling is geweest na te gaan of de toename in de uitgroeiende knoppen wellicht gepaard ging met veranderingen in de internodiën waarop zij zijn gezeten.

Vooreerst werd de hoeveelheid HCN bepaald in de stengelleden onder rustende knoppen. Lengte en dikte dezer stengelleden wisselen zeer, zoodat ook hier met een niet te geringe hoeveelheid stof mocht worden gewerkt.

---

[1]) Van de Ven kon (l. c. p. 37), door middel van de reactie Greshoff-Treub, in geëtioleerde loten van *P. Laurocerasus* geen blauwzuur aantoonen. Dit is wel een nieuw bewijs dat micro-chemische reacties in plantencellen, zoodra de stoffen niet in vrij groote hoeveelheid voorkomen, noodzakelijk door de analyse moeten worden gesteund. Vooral wanneer de reacties negatief uitvallen.

10. 2. 02. 100 stengelleden (Hortus); gew.: 11,75 gr.; HCN: 0,0108 gr.; dus 0,09 %, en in 100 stengelleden: 0,0108 gr.

7. 3. 02. 250 stengelleden; gew.: 18,95 gr.; HCN: 0,0246 gr.; dus 0,13 %, en in 100 stengelleden: 0,0098 gr.

Daarmede zal worden vergeleken het gehalte in de internodiën onder geëtioleerde scheuten.

Van takken (H. A.) 24. 2. 02 in de kweekkas, onder een donkeren stolp, gezet, worden 17. 3. 02. 30 stengelleden, onder lange geëtioleerde scheuten, afgesneden; gew.: 3,85 gr.; HCN: 0,0057 gr.; dus 0,15 %, en in 100 stengelleden: 0,0190 gr.

Pleit deze proef reeds niet voor een ontleenen der optredende cyaanwaterstofderivaten aan het naburige stengellid, met nog grooter zekerheid volgt dit uit de analyses, waarin van den eenen kant werden onderzocht rustende knoppen met het bijbehoorend stengellid, van den anderen geëtioleerde loten met het daaronder gelegen internodium.

Rustende knoppen:

18. 2. 02. 80 knoppen *P. Padus* (Hortus) met bijbehoorend stengellid; gew.: 8,80 gr.; HCN: 0,0121 gr.; dus 0,14 %, en in 100 knoppen: 0,0151 gr.

18. 2. 02. 125 knoppen met stengelleden; gew.: 9,90 gr.; HCN: 0,0159 gr.; dus 0,16 %, en in 100 knoppen: 0,0127 gr.

21. 3. 02. 100 knoppen met stengelleden (de knoppen beginnen voor een groot deel zich te openen aan den top); gew.: 8,35 gr.; HCN: 0,0092 gr.; dus 0,11 %, en in 100 knoppen: 0,0092 gr.

29. 3. 02. 127 knoppen met stengelleden (van andere struiken als de vorige; knoppen beginnen open te gaan); gew.: 13,30 gr.; HCN: 0,0125 gr.; dus 0,09 %, en in 100 knoppen: 0,0098 gr.

Uitgeloopen knoppen:

Takken 24. 2. 02 in donker gezet; 17. 3. 02. 30 scheuten met stengelleden afgesneden; gew.: 11,75 gr.; HCN: 0,0111 gr.; dus 0,09 %, en in 100 scheuten: 0,0370 gr.

Takken 24. 2. 02 in donker gezet; 25. 3. 02. 25 scheuten met stengelleden afgesneden; gew.: 5,05 gr.; HCN: 0,0051 gr.; dus 0,10 %, en in 100 scheuten: 0,0204 gr.

De belangrijke toename der hoeveelheid blauwzuur: twee tot driemaal de oorspronkelijk aanwezige stof, toont duidelijk, dat de vermeerdering in de knoppen niet heeft plaats gehad ten koste der onmiddellijk daarbij behoorende stengelleden. Ik kan hier zelfs aan toevoegen dat zij evenmin kan worden toegeschreven aan de in iets verder afgelegen éénjarige internodiën aanwezige hoeveelheid cyaanwaterstof. Zoowel in de analyses van scheuten met de daaronder

gelegen stengelleden, als in de proef met stengelleden alleen, werden deze voor een groot gedeelte ontleend aan takjes die op verschillende hoogte scheuten hadden ontwikkeld; hadden dus de lagere internodiën van de takjes het HCN-materiaal geleverd voor de scheuten dichter bij den top, dan had dit zich duidelijk in de analyses moeten doen gevoelen, en was een zoo aanzienlijke toename als werd waargenomen niet mogelijk geweest. Mocht dus bij den groei der jonge scheuten blauwzuur aan de takken worden ontleend, dan zou dit moeten zijn ten koste van de oudere deelen.

Gaarne had ik met zekerheid uitgemaakt of de loten zelf de cyaanwaterstof bereiden, en met het oog daarop heb ik herhaalde malen takjes van *P. Padus* zoowel als van *P. Laurocerasus*, zooveel mogelijk van gelijke grootte, geanalyseerd, en de *in het geheele takje* aanwezige cyaanwaterstof, vóór en na het uitloopen in het donker, vergeleken. Een ondubbelzinnig resultaat hebben deze analyses me echter niet verschaft, omdat, als de takjes klein zijn, de knoppen in het donker slechts korte scheuten geven, waarin een te geringe hoeveelheid HCN zit, en het verschil tusschen beide vergeleken porties nog binnen de individueele schommelingen valt. Wil men van den anderen kant grooter takken gebruiken, dan is het veel te moeilijk daarvan twee vergelijkbare porties samen te stellen; nu rukken de foutgrenzen der proef ook verder uit elkander, en wordt het doel toch niet bereikt. Het onderzoek van gehalveerde takjes — ondernomen met *P. Laurocerasus* — waarbij de eene helft terstond werd geanalyseerd, terwijl de andere, met knoppen bezette helft, in het donker werd gebracht tot geëtioleerde loten zich hadden ontwikkeld, leed op hetzelfde bezwaar schipbreuk. Voorloopig moet ik deze vraag dus onbeantwoord laten; wellicht voeren een volgend voorjaar proeven met bewortelde stekken tot het doel.

Ik zal nu aantoonen dat de lauriërkers zich in zoover bij het uitloopen der knoppen geheel gedraagt als de vogelkers, dat de onmiddellijk onder de groeiende scheuten gelegen deelen hun relatieve gehalte aan HCN zoo goed als onveranderd bewaren. Hier wordt het onderzoek in zekere mate gecompliceerd, doch ook weer meer belangwekkend gemaakt, door de aanwezigheid der overwinterende bladeren. Ik moet derhalve beginnen een en ander mede te deelen over het blauwzuurgehalte dezer organen.

Voor pharmaceutische doeleinden zijn deze meermalen geanalyseerd. Ik wil enkel hier opgeven dat Flückiger [1]), als gemiddelde

[1]) *Pharmakognosie des Pflanzenreichs.* 3e Aufl. 1891. p. 766.

van over tien jaren uitgestrekte waarnemingen op struiken groeiende aan het Thunermeer, opgeeft 0,12 % van het gewicht der versche bladeren. In December en Januari bij GROENEVELD en LINDHOUT bestelde Folia Laurocerasi leverden 0,14—0,16 %; terwijl de in den Hortus te Amsterdam gekweekte struiken, volgens het onderzochte individu, van 0,12 tot 0,21 % in de bladeren bleken te bevatten, ten minste in den loop van het jaargetijde December—Mei. Het laatste hooge cijfer geven de bladeren van een bepaalde struik, die dus desverlangend het uitgangspunt zou kunnen worden van een selectie tot het verkrijgen van een blauwzuurrijk ras.

Het kan ook van belang zijn zich eene voorstelling te maken van de in een blad aanwezige hoeveelheid cyaanwaterstof; het spreekt van zelf dat door de sterk wisselende afmetingen, deze hoeveelheid sterk uiteenloopt. Ik vond per blad van 0,0015 tot 0,0036 gr. HCN, het maximum in groote door GROENEVELD en LINDHOUT geleverde bladeren, met een procentisch gehalte van 0,15 %.

Alvorens te onderzoeken welke veranderingen de bladeren ten opzichte van hun HCN-gehalte ondergingen bij het uitloopen der knoppen, ook in het donker, moesten de wisselingen bekend zijn, die het afsluiten van het licht daarin teweegbrengt, onafhankelijk van het ontstaan der scheuten. Eigenlijk behoorde ik dit ook met de takken van *P. Padus* te hebben gedaan, doch niemand zal, meen ik, verwachten, dat deze door periderm omkleede organen aanzienlijke, met assimilatie samenhangende processen zullen vertoonen.

De proeven met *P. Laurocerasus* hadden plaats zoowel met afgesneden bladeren als met bebladerde takken. Om na te gaan of bij losse bladeren in het donker veranderingen in het HCN-gehalte optreden, werd van een zeker aantal versch geplukte bladeren de helft der bladschijf langs de middennerf afgesneden, en werden deze helften terstond gedood, terwijl de andere helften, met de middennerf daaraan vast, in de kweekkas, onder een donkeren stolp werden gebracht; de bladhelften stonden in een glas, de bladstelen in een laagje water op den bodem. Na afloop der proef werden de middennerven verwijderd en de helften der laminae geanalyseerd.

Het blijkt, dat een verblijf in het donker, zich uitstrekkend over een vrij groot aantal dagen, nog niet den minsten invloed heeft op de in afgesneden bladeren aanwezige quantiteit HCN, althans niet in den winter [1]).

---

[1]) J. COLARD. (*Journ. de Pharm. de Liège.* 2e anneée. 1895. p. 1) vindt dat bladeren van laurierkersstruiken, die in haar geheel in het donker werden bewaard van Mei tot Augustus, een relatief HCN-gehalte vertoonen, iets beneden dat van in het licht staande planten.

25 bladeren *P. Laurocerasus* (Noordwijk) 13. 12. 01.
Helften *a* terstond geanalyseerd. HCN: 0,0135 gr.
Helften *b*, na verblijf in het donker tot 29. 12. 01; HCN: 0,0142 gr.
25 bladeren (Noordwijk):

Helften *a*: 13. 12. 01. 0,0357 gr. HCN.
Helften *b*: 9. 1. 02. 0,0351 gr. HCN.

Zoodanig dat zelfs na ongeveer een maand geen verandering is waar te nemen. Onlangs hebben F. F. Blackman en G. L. C. Matthaei [1]) er op gewezen dat laurierkersbladen zelfs vijftig dagen lang in het donker gezond en frisch blijven. Van den anderen kant stemmen de hierboven medegedeelde analyses met de langs microchemischen weg door A. J. van de Ven [2]) verkregen ervaringen overeen. Na een langdurig verblijf in het donker evenwel, of zelfs in sommige gevallen en bij de kweekkastemperatuur van circa 20° C. na korten tijd, ziet men de bladeren pathologische verschijnselen vertoonen. Uitgaande van de middennerf en de grootere zijnerven, ontstaan op de bladschijf gele vlakken, die zich allengs uitbreiden, tot eindelijk het blad uniform geel wordt. Daarom sterven de bladeren evenwel nog niet dadelijk af; zij blijven nog dagen lang frisch, doch de analyses leeren dat zij thans vrij spoedig hun blauwzuur verliezen.
25 bladeren (Noordwijk):

Helften *a:* 23. 12. 01. 0,0165 gr. HCN.
Helften *b:* 7. 1. 02. (beginnende langs de nerven geel te worden): 0,0142 HCN.

20 bladeren (Hortus):

a: 27. 4. 02. . . . . 0,0162 gr. HCN.
b: 9. 5. 02. gele vlekken 0,0113 gr. HCN.

25 bladeren (Noordwijk):

a: 27. 12. 01. . . 0,0283 gr. HCN.
b: 20. 1. 02. geel 0,0089 gr. HCN.

25 bladeren (Hortus):

a: 17. 12. 01. . . 0,0283 gr. HCN.
b: 20. 1. 02. geel 0,0067 gr. HCN.

Juist dezelfde reeks verschijnselen neemt men waar, wanneer afgesneden takken in hun geheel onder donkere stolpen worden gebracht. Weken lang kunnen de bladeren frisch en groen blijven en hun HCN-gehalte onveranderd bewaren. De bladhelften *a* werden terstond geanalyseerd; de bladhelften *b* met middennerf werden zoolang de proef duurde aan de takken gelaten.

---

[1]) *Annals of Botany*, XV. 1901. p. 553.
[2]) Dissertatie Amsterdam. 1898. p. 35.

25 bladen op takken 5. 12. 01 in donker gezet:

a: 5. 12. 01. 0,0270 gr. HCN.

b: 22. 12. 01. 0,0283 gr. HCN.

25 bladen (van dezelfde takken, dus 5. 12. 01 in donker gezet): 31. 12. 01 helften afgesneden; de andere helften aan de takken gelaten.

a: 0,0243 gr. HCN.

b: de bladhelften geel; het blijkt dat zij in dien toestand afvallen, of gemakkelijk van de takken loslaten; 0,0196 gr. HCN.

Takken 17. 12. 01 in het donker gezet. 1. 1. 02 worden 10 geel geworden bladen daarvan afgeplukt, die trouwens gemakkelijk loslaten; gew.: 17,65 gr.; HCN: 0,0094 gr., of 0,05 %.

Van dezelfde takken worden denzelfden dag 25 groene en frissche bladeren uitgekozen en de helften daarvan afgesneden; gew.: 13,15 gr.; HCN: 0,0229 gr., dus 0,17 %.

Helften *b* zijn 14. 1. 02 meerendeels geel geworden en vallen af; HCN: 0,0155 gr.

Bovenstaande proef is daarom ook van belang, dat zij laat zien hoe de vermindering van het blauwzuurgehalte duidelijk samenhangt met het geel worden en afvallen der bladeren, en niet rechtstreeks met den duur van het verblijf in het donker. Als ik trouwens afgesneden takken aan het licht, in de kweekkas bracht, werden ook steeds een zeker aantal bladeren geel, waarin dan het HCN-gehalte zeer sterk verminderd bleek.

Takken 26. 12. 01. in kweekkas. 22. 1. 02. 10 geel geworden, en afvallende bladeren; gew.: 20, 10 gr.; HCN: 0,0089 gr.; dus 0,04 %.

Ten slotte neemt men hetzelfde waar bij de in den grond staande struiken van den Hortus.

27. 4. 02. 15 geelachtige bladeren; gew.: 24,95 gr.; HCN: 0,0158 gr., dus 0,06 % en per blad 0,0011 gr.

De vroeger medegedeelde getallen voor frissche bladeren leeren terstond dat slechts een klein gedeelte van het normaal aanwezige blauwzuur is overgebleven.

Daar ook uit afgesneden en geel wordende bladeren het HCN verdwijnt, is het zeer waarschijnlijk dat deze stof, of hare verbindingen, niet uit de bladeren naar de takken zijn afgevoerd, maar onder een anderen vorm moeten zijn verdwenen.

Het uitloopen evenwel, althans in de eerste stadiën welke ik onderzocht, heeft geen invloed op het blauwzuurgehalte der bladeren en takken. Zoo werden 30. 4. 02, op de lauriërkersstruiken uit den Hortus, 10 éénjarige bladeren afgeplukt, elk blad onder een flinke jonge scheut gezeten; gew.: 11,60 gr.; HCN: 0,0251 gr., dus 0,22 %,

en per blad 0,0025 gr. Deze getallen zijn volkomen van denzelfden aard als in December door dezelfde struik werden geleverd. 30. 4. 02. werden verder, onder uitloopende knoppen, éénjarige takjes afgesneden, en opzettelijk takjes uitgekozen, die niettegenstaande zij talrijke en flinke schenten droegen, geen bladeren meer bezaten, omdat deze vroeger, vóór het uitloopen, waren verwijderd of waren afgevallen; gew.: 8,25 gr.; HCN: 0,0086 gr.; dus 0,10 %. Nu heb ik, op de verschillende struiken van den Hortus te Amsterdam, in de gedurende de wintermaanden onderzochte éénjarige takken van *P. Laurocerasus*, een gehalte aan HCN gevonden, dat afwisselde tusschen 0,06 en 0,11 %. Zooals men ziet, is thans ook geen afname, na het uitloopen, waar te nemen.

Evenmin trouwens na het uitloopen in het donker. Op takken, die sedert 29. 4. 02 in het donker hadden gestaan, werden 4. 5. 02, onder de geëtioleerde scheuten, éénjarige bladeren afgesneden; het gevonden gehalte, 0,14 %, was hetzelfde als bladeren van deze struik vóór de proef bleken te bevatten.

Bij *Prunus Padus* kon ten slotte nog worden geconstateerd dat ook wanneer de jonge takken, uit de winterknoppen ontstaan, reeds eene aanzienlijke ontwikkeling hebben bereikt, en verscheiden reeds vrij breede bladen dragen, de hoeveelheid HCN-verbindingen in de stengelleden der daaronder gelegen vóórjarige takken nog steeds dezelfde is als vóór het uitloopen.

Dit bleek 25. 4. 02, toen 130 vóórjarige stengelleden van *P. Padus* (Hortus), afgesneden onder lange, goed bebladerde scheuten, en wegend 10,90 gr., leverden 0,0140 gr. HCN; dus 0,13 %, en in 100 internodiën: 0,0108 gr.

Resumeerend kom ik tot de conclusie, dat in beide onderzochte *Prunus*-soorten (*P. Padus* en *P. Laurocerasus*), bij het uitloopen der knoppen, in de daaruit voor den dag komende takken een steeds toenemende absolute hoeveelheid HCN-verbindingen optreedt, terwijl het relatieve gehalte voorloopig weinig verandert. Althans in de eerste stadiën, en minstens voor een groot gedeelte, verschijnen deze stoffen onafhankelijk van het licht. Evenmin wordt dit blauwzuur-materiaal getrokken uit de onmiddellijk onder de knoppen gelegen, vóórjarige stengelleden. Of het nu evenwel van verder afgelegen organen wordt aangevoerd, of daarentegen uit andere stoffen in de groeiende takken zelve wordt gevormd, dit moet nog nader worden uitgemaakt.

Ook blijft nog te onderzoeken onder welken vorm het blauwzuur zich in de groeiende scheuten bevindt. De noodzakelijkheid van het

laten macereeren der gedoode organen, vóór men de totale cyaanwaterstof afdestilleeren kan, pleit voor de aanwezigheid eener verbinding, die door een enzym wordt gesplitst. Daar verder de afgedestilleerde vloeistof, bij geëtioleerde zoowel als groene scheuten, van *P. Padus* en *Laurocerasus*, steeds intens naar benzaldehyd riekt, is het zeer waarschijnlijk dat ook in deze organen glukosieden van het amygdaline-type voorkomen.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt namens Dr. J. D. VAN DER WAALS JR. eene mededeeling aan, over: *„Statistische electro-mechanica."*

In zijn onlangs verschenen werk „Elementary principles in statistical mechanics," deelt GIBBS een aantal beschouwingen mede behoorende tot een wetenschap, die hij „statistical mechanics" noemt, en waarvan hij terecht zegt, dat zij „on account of the elegance and simplicity of its principles" volkomen waard is, dat de wetten die er in heerschen bestudeerd worden. Die wetten betreffen het gedrag van een groot aantal in hun beweging onderling onafhankelijke systemen, die in aard geheel met elkaar overeenkomen, en slechts verschillen doordat de constanten, ingevoerd bij de oplossing der bewegings differentiaal vergelijkingen, verschillende waarden hebben of wat op hetzelfde neerkomt, doordat de waarden van de algemeene coördinaten en van de flucties daarvan op een willekeurig oogenblik (b. v. het oogenblik $t = 0$) voor de verschillende systemen verschillend zijn. De wetten, die hij aantoont, dat voor zulke scharen (ensembles noemt hij ze) van systemen gelden, zijn van zeer algemeenen aard, maar zij blijven in hun toepassing toch beperkt tot systemen, die uitsluitend uit ponderable materie bestaan. Van zelf doet de vraag zich voor of dergelijke beschouwingen ook niet op electromagnetische systemen zouden kunnen worden toegepast, en of daardoor geen uitbreiding gegeven zou kunnen worden aan onze zoo onvolledige kennis van de stralingsverschijnselen uit een thermodynamisch oogpunt beschouwd.

Het laat zich echter niet ontkennen, dat wij van een dergelijke beschouwingswijze niet *te veel* mogen verwachten. De meeste stellingen die GIBBS afleidt gelden alleen of hoofdzakelijk voor die scharen systemen, die hij „kanonisch" noemt, en waarvan de beschouwing alleen daarom zoo op den voorgrond treedt, omdat zij de meest eenvoudig mogelijke stationaire verdeeling der systemen

over de verschillende „phasen" voorstelt [1]). Nu is mathematische eenvoudigheid echter een slecht kenmerk, als men wil nagaan, wat werkelijk in de natuur voorkomt. Zoo is b. v. voor onze mathematische voorstelling de eenvoudigste beweging, die een trillende snaar kan uitvoeren, een sinusbeweging, maar zeer zouden wij ons toch vergissen, als wij aannamen, dat nu ook iedere snaar zulk een beweging uitvoert. Aan soortgelijke vergissingen staan wij misschien bloot als wij aannemen, dat alle systemen in de natuur de wetten zullen volgen, die met behulp van de onderstelling van een kanonische verdeeling der systemen van een schaar zijn afgeleid.

Wel toont Gibbs in de hoofdstukken XI en XIII aan, dat de kanonische verdeeling de waarschijnlijkste is, mits de eenige voorwaarde, waaraan de schaar moet voldoen, is, dat de gemiddelde energie der systemen een voorgeschreven waarde heeft, meer juist in het beantwoorden der vraag, of dat inderdaad de eenige voorwaarde is, ligt de moeilijkheid. Zoo zullen systemen, bestaande uit even groote bolvormige moleculen niet de kanonische verdeeling vertoonen, want die moeten nog aan de voorwaarde voldoen, dat de afstand van twee middelpunten van moleculen nooit geringer wordt dan de middellijn. Het stellen van een kanonische verdeeling komt dus zeker neer op het verwaarloozen van het volumen der moleculen, maar het is nog niet zoo gemakkelijk uit te maken, of dat het eenige is, wat verwaarloosd wordt. Inderdaad komt het aangeven van de verdeeling van de systemen van een schaar geheel overeen met het vaststellen van de gevallen, die men als „gevallen van gelijke kans" zal beschouwen, bij een meer directe toepassing van de kansrekening. Bij beide loopt men gevaar, dat de kans a postoriori zal blijken een andere te zijn, dan men a priori had aangenomen.

Toch kunnen dergelijke beschouwingen hun nut hebben, in het *bekende* gebied der thermodynamica, omdat zij de verschillende wetten daarvan zeer eenvoudig onder één gezichtspunt samenvatten, in het nog *onbekende* gebied, omdat zij hier misschien formules aan de hand kunnen doen, waarvan vergelijking met de waarnemingen dan kan beslissen, of zij al of niet met de verschijnselen die zich in de natuur voordoen overeenstemmen.

Wet van behoud van dichtheid van phase.

Bij een onderzoek of de door Gibbs gegeven beschouwingen ook op electromagnetische systemen zijn over te brengen, hebben wij in

[1]) Twee systemen worden beschouwd dezelfde phase te bezitten als hun initiaal toestanden tusschen dezelfde enge grenzen liggen.

de eerste plaats na te gaan, of de „wet van behoud van dichtheid van phase" daarvoor ook geldig is. Wij zullen ons daarbij voorloopig beperken tot systemen, die geen stoffelijke, electrische of magnetische massa's vertoonen.

Wij denken ons dus een schaar systemen. De verschillende systemen zijn congruente ruimten, door volmaakt spiegelende wanden omgeven. Elk systeem verdeelen wij in n even groote kubische ruimte-elementen $dx\,dy\,dz$, die zoo klein zijn, dat de electrische en de magnetische krachten er in als constant mogen beschouwd worden. De toestand in elk systeem zal dan volkomen bepaald zijn, als in ieder ruimte-element de componenten f, g en h der electrische verschuiving en de componenten α, β en γ der magnetische inductie gegeven zijn. Wij bepalen den toestand dus door $6n$ gegevens; volgens de opvatting, dat electrische energie potentieel, magnetische energie kinetisch is, zonden de $3n$ componenten der electrische verschuiving coördinaten, de $3n$ componenten der magnetische inductie bewegingsmomenten voorstellen, of althans daarmee evenredig zijn. Wij denken de ruimte-elementen genummerd, terwijl de grootheden f_r, g_r, h_r, α_r, β_r en γ_r de componenten der vectoren in het r^{de} element zullen voorstellen. Kiezen wij nu uit een schaar van systemen die uit, waarvan de gegevens zullen begrepen zijn tusschen de bepaalde grenzen f_1 en $f_1 + df_1$, f_2 en $f_2 + df_2 \ldots$. f_n en $f_n + df_n$ en evenzoo voor de andere componenten, dan zullen wij het aantal dier systemen voorstellen door:

$$D\,df_1 \ldots df_n\,dg_1 \ldots dg_n\,dh_1 \ldots dh_n\,d\alpha_1 \ldots d\alpha_n\,d\beta_1 \ldots d\beta_n\,d\gamma_1 \ldots d\gamma_n$$

of door

$$D\,[(df_1)]\,[(d\alpha_1)]. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Hierin zullen de vierkante haakjes voorstellen, dat ook de andere componenten, de ronde, dat de grootheden ook voor alle verschillende ruimte-elementen moeten genomen worden. De grootheid $[(df_1)]\,[(d\alpha_1)]$ zullen wij een element van *uitgebreidheid van phase* noemen. Verder noemen wij: D de *dichtheid van phase*, $P = \frac{D}{N}$ de *coëfficiënt van waarschijnlijkheid van phase* (N stelt voor het totale aantal systemen, waaruit de schaar bestaat), en η, bepaald door de vergelijking $P = e^{\eta}$, de *index van waarschijnlijkheid van phase*.

Beschouwen wij nu dezelfde schaar een kleinen tijd dt later, dan zal het aantal systemen, dat zich in de bepaalde phase bevindt, een ander zijn. Wij kunnen de toename (of afname) van dat aantal samengesteld denken uit $12\,n$ deelen, al naarmate een systeem in of uit de bedoelde phase is gekomen, door een van de $12\,n$ grenzen $[(f_1)]$, $[(f_1 + df_1)]$, $[(\alpha_1)]$ of $[(\alpha_1 + d\alpha_1)]$ te overschrijden. Door het

aantal dat de grens f_1 overschrijdt neemt het aantal $D\,[(df_1)]\,[(d\alpha_1)]$ toe met:

$$D\,\frac{df_1}{dt}\,dt\,df_2\,\ldots\,df_n\,dg_1\,\ldots\,dg_i\,dh_1\,\ldots\,dh_n\,[(d\alpha_1)]. \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Door het aantal, dat de grens $f_1 + df_1$ overschrijdt neemt het aantal $D\,[(df_1)]\,[(d\alpha_1)]$ af met:

$$\left\{D\,\frac{df_1}{dt} + \frac{\partial}{\partial f_1}\left\{D\,\frac{df_1}{dt}\right\}\right\}\,dt\,df_2\,\ldots\,dh_n\,[(d\alpha_1)]. \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Dit geeft samen een toename met:

$$-\,\frac{\partial}{\partial f_1}\left\{D\,\frac{df_1}{dt}\right\}\,dt\,[(df_1)]\,[(d\alpha_1)] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Nu is

$$\frac{\partial}{\partial f_1}\left\{D\,\frac{df_1}{dt}\right\} = \frac{\partial D}{\partial f_1}\,\frac{df_1}{dt} + D\,\frac{\partial}{\partial f_1}\,\frac{df_1}{dt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

waarvan de tweede term nul is, daar $\frac{df_1}{dt}$ alleen afhankelijk is van de rotatie der magnetische krachten, maar onafhankelijk van de waarde van f_1.

Gaan wij nu ook nog de toename voor de andere grenzen na, waarbij wij weer in aanmerking nemen, dat grootheden als $\frac{\partial}{\partial \alpha_1}\,\frac{d\alpha_1}{dt}$ nul zijn, dan vinden wij na sommatie en na deeling door $[(df_1)]\,[(d\alpha_1)]$:

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -\left[\left(\frac{\partial D}{\partial f_1}\,\frac{df_1}{dt}\right)\right] - \left[\left(\frac{\partial D}{\partial \alpha_1}\,\frac{d\alpha_1}{dt}\right)\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

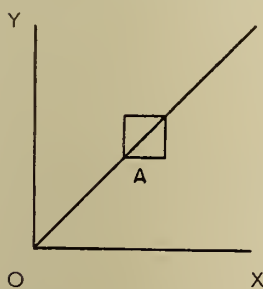
of:

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \left[\left(\frac{\partial D}{\partial f_1}\,\frac{df_1}{dt}\right)\right] + \left[\left(\frac{\partial D}{\partial \alpha_1}\,\frac{d\alpha_1}{dt}\right)\right] = \frac{dD}{dt} = 0. \quad . \quad . \quad (7)$$

Hierin stelt $\frac{\partial D}{\partial t}$ voor de fluctie der densiteit voor een phase, waarvan de grenzen constant zijn; $\frac{dD}{dt}$ die voor een phase, waarvan de grenzen aan de beweging van de systemen van de schaar deelnemen. Voor een phase die met de systemen mee beweegt, is de densiteit dus constant, en daar de systemen natuurlijk nooit de grenzen van een meebewegende uitgebreidheid van phase kunnen overschrijden is ook $D\,[(df_1)]\,[(d\alpha_1)]$ constant en dus ook $[(df_1)]\,[(d\alpha_1)]$.

Dit bewijs van de wetten van behoud van dichtheid van phase en van uitgebreidheid van phase komt geheel overeén met dat door Gibbs gegeven. In ons geval moet echter nog op een punt gewezen worden. Bij de berekening van $\frac{\partial D}{\partial t}\,[(df_1)][(d\alpha_1)]$ hebben wij aan-

genomen dat dit getal de som is van de hoeveelheden, die de afzonderlijke grenzen overschrijden, dat wil met andere woorden zeggen, dat er geen systemen zijn, die meer dan één grens tegelijkertijd overschrijden, of althans dat het aantal dezer systemen zoo klein is, dat het verwaarloosd mag worden. Voor het bewijs van GIBBS mochten wij dit inderdaad aannemen, mits wij dt zoo klein kozen dat $\frac{dq}{dt}dt$ klein is ten opzichte van dq (als q een der coördinaten voorstelt en dq een van de afmetingen van een element van uitgebreidheid van phase). Voor ons bewijs moeten wij hieraan echter nog wat toevoegen. Zijn r en s twee aangrenzende ruimte-elementen dan zijn $[f_r]$ en $[f_s]$, $[a_r]$ en $[a_s]$ geen onafhankelijke grootheden, daar de krachten slechts gradueel veranderen, maar deze grootheden zullen steeds ongeveer even groot zijn.



Om den invloed hiervan op het boven gegeven bewijs na te gaan beschouwen wij een schaar systemen met slechts twee coördinaten x en y, terwijl x en y steeds even groot moeten zijn. Alle systemen zullen dan te vinden zijn op de lijn OA en zich langs die lijn bewegen, en alle systemen die het geteekende ruimte-element verlaten, zullen op dat oogenblik de grenzen dx en dy tegelijkertijd overschrijden. Zijn de grootheden x en y niet volkomen gelijk maar wel met groote benadering, dan zullen de systemen zéér dicht bij de lijn OA opgehoopt zijn en het grootste aantal, dat de grens dx overschrijdt, zal ook de grens dy overschrijden. Het is duidelijk, dat deze omstandigheid samenhangt met het feit, dat binnen het element $dx\,dy$ de densiteit niet constant is. Kiezen wij de afmetingen dx en dy dus zóó klein, dat het element geheel komt te liggen in een ruimte, waarbinnen de densiteit constant is te achten, dan zal men weer mogen aannemen, dat het aantal systemen, dat de twee grenzen beide overschrijdt, verwaarloosd mag worden vergeleken bij het aantal, dat slechts een van de twee grenzen overschrijdt. Kiezen wij dus in het gegeven bewijs $[(df_1)]$ en $[(da_1)]$ klein vergeleken bij de gemiddelde waarde van $\left[\left(\frac{\partial f_1}{\partial x}dx\right)\right]$ en $\left[\left(\frac{\partial a_1}{\partial x}dx\right)\right]$ dus b.v. van de orde dx^2; en dt weer klein vergeleken bij de grootheden $[(df_1)]$ en $[(da_1)]$ dus b.v. van de orde dx^3, dan blijkt dat inderdaad het aantal systemen, dat meer dan een grens overschrijdt, verwaarloosd mag worden, zoodat het bezwaar tegen het bewijs is opgeheven.

De quasi-kanonische verdeeling.

Willen wij de systemen van een schaar zóó over de verschillende phasen verdeelen, dat die verdeeling in den tijd constant blijft, en er dus een stationaire toestand in de schaar heerscht, dan is het duidelijk, dat wij voor P een in den tijd constante functie der coördinaten moeten kiezen. Gibbs kiest daarvoor $e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\theta}}$ waarin ε de energie van een systeem voorstelt, terwijl ψ en θ voor een gegeven schaar constante grootheden zijn. Een schaar die volgens deze wet verdeeld is, noemt hij kanonisch. Deze eenvoudige wet kan op ether-systemen niet van toepassing zijn: namen wij haar aan, dan zouden de grootheden $[f]$ en $[\alpha]$ van element tot element plotseling met eindige bedragen verspringen kunnen, en buitendien zou dan de verdeeling afhankelijk zijn van de willekeurig gekozen grootte van de ruimte-elementen. Wij moeten dus een verdeeling aannemen, waarbij vloeiende verandering van de electrische en magnetische verschuivingen gewaarborgd is.

Wij zullen daartoe een verdeeling nemen overeenkomende met die, welke door Gibbs behandeld zijn in zijn hoofdstuk IV als „andere verdeelingen, die dezelfde eigenschappen als de kanonische hebben". Deze verdeelingen hebben tot eigenaardigheid, dat de index van waarschijnlijkheid η een lineaire functie is van een of meer functies F_1, F_2 enz. van de coördinaten, waarvan gegeven is, dat zij over alle systemen van de schaar genomen, een voorgeschreven gemiddelde waarde moet hebben. Men zou verschillende verdeelingen kunnen vormen, die alle voldoen aan de voorwaarde, dat de gemiddelden van F_1, F_2 enz. de voorgeschreven waarden hebben. Neemt men nu voor al die verschillende verdeelingen de gemiddelde waarde van η, dan vindt men daarvoor een minimum bij die verdeeling, waarbij η een lineaire functie van F_1, F_2 enz. is. De kanonische verdeeling is niets anders dan zulk een verdeeling, waarbij slechts één functie F voorkomt, en deze de energie voorstelt. Misschien was het wenschelijk geweest de hier bedoelde verdeelingen in het algemeen kanonisch te noemen, vooral daar de verdeeling, waarbij η een lineaire functie van ε alleen is, niet toepasselijk is op systemen bestaande uit molekulen met eindige afmeting. Daar Gibbs echter het woord kanonisch uitsluitend gebruikt voor het geval $\eta = \frac{\psi-\varepsilon}{\theta}$, zal ik het geval $y = \psi - aF_1 - bF_2 -$ enz. een quasi-kanonische verdeeling noemen. In den ether kunnen wij dus geen kanonische, wel quasi-kanonische scharen van systemen beschouwen.

Wij zullen stellen:

$$\eta = \frac{\psi - \varepsilon}{O} - \frac{\varphi + \chi}{k} - \frac{\Omega_e + \Omega_m}{\sigma_1} - \frac{\omega}{\sigma_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

waarin, als $d\tau$ een ruimte-element voorstelt:

$$\varphi = \int \left\{ \left(\frac{\partial g}{\partial z} - \frac{\partial h}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial h}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{\partial g}{\partial x} \right)^2 \right\} d\tau \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

$$\chi = \frac{1}{16\pi^2 V^2} \int \left\{ \left(\frac{\partial \beta}{\partial z} - \frac{\partial \gamma}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x} - \frac{\partial \alpha}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial y} - \frac{\partial \beta}{\partial x} \right)^2 \right\} d\tau \quad (10)$$

$$\Omega_e = \int \left(\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial y} + \frac{\partial h}{\partial z} \right)^2 d\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11a)$$

$$\Omega_m = \int \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z} \right)^2 d\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11b)$$

$$\omega = \frac{1}{\lambda} \int (f^2 + g^2 + h^2)\, \lambda d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

k en σ_1 en σ_2 zijn constanten, terwijl σ_1 en σ_2 oneindig klein genomen worden. De term $-\frac{\Omega_e + \Omega_m}{\sigma}$ is toegevoegd om er voor te zorgen, dat wij met systemen te doen hebben, die alleen uit vrije ether bestaan. Systemen, die electrische massa's bevatten, zijn wel niet absoluut uitgesloten, maar toch is hun aantal verdwijnend klein vergeleken bij dat der systemen, waarin die massa's ontbreken. Daar de vergelijking $\frac{\partial \alpha}{\partial o} + \frac{\partial \beta}{\partial x} + \frac{\partial \lambda}{\partial z} = 0$ altijd moet gelden, mogen systemen, waarbij niet aan die betrekking voldaan is, niet voorkomen. Toch kunnen wij ze toelaten, mits in zoo gering aantal, dat zij geen invloed op de uitkomsten hebben.

Ten slotte kunnen wij geen systemen beschouwen, die uit de oneindige ruimte bestaan, daar een eindige hoeveelheid energie zich daarin zou verspreiden, en wij niet een stationaire verdeeling van de schaar zouden kunnen hebben. Daarom is het noodig de electromagnetische energie in absoluut spiegelende wanden in te sluiten. Maar dan is het noodzakelijk aan η een term toe te voegen, die aangeeft, dat de wanden absoluut spiegelen, d. w. z. dat aan de grenzen de grootheden f, g en h steeds nul moeten zijn. De term, die dit aangeeft, is $-\frac{\omega}{\sigma_2}$ waarbij λ een lijntje in de richting der normaal voorstelt, waarvan wij de lengte tot nul laten naderen; $d\sigma$ is een oppervlakte-element.

Zal deze verdeeling de rol kunnen vervullen, die de kanonische voor materieele scharen vervult, dan zal in de eerste plaats aangetoond moeten kunnen worden, dat η een constante in den tijd is. Daar dit voor de andere termen onmiddellijk duidelijk is, behoeven

wij het nog slechts voor den term $\frac{\varphi+\chi}{k}$ aan te toonen.

Daartoe hebben wij te bewijzen:

$$\frac{d\varphi}{dt}+\frac{d\chi}{dt}=0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

waartoe wij gebruik zullen maken van de bekende betrekkingen:

$$\frac{d\alpha}{dt}=4\pi V^2\left(\frac{\partial g}{\partial z}-\frac{\partial h}{\partial y}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

$$\frac{df}{dt}=-\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial\beta}{\partial z}-\frac{\partial\gamma}{\partial y}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

en van de hiernit afgeleide betrekkingen:

$$\frac{d^2f}{dt^2}=V^2\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2}=V^2\left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\alpha}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\alpha}{\partial z^2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

benevens van de overeenkomstige uitdrukkingen voor de andere componenten. Wij hebben dan:

$$\frac{d\varphi}{dt}=\int\left[\left(\frac{\partial g}{\partial z}-\frac{\partial h}{\partial y}\right)\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial g}{\partial z}-\frac{\partial h}{\partial y}\right)\right]d\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Door partieele integratie verkrijgen wij:

$$\frac{d\varphi}{dt}=\text{een aantal oppervlakte-integralen} -$$

$$-\int\left\{\frac{df}{dt}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}-\frac{\partial^2 h}{\partial x\partial z}-\frac{\partial^2 g}{\partial x\partial y}\right)+\frac{dg}{dt}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial z^2}+\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}-\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial y}-\frac{\partial^2 h}{\partial y\partial z}\right)\right.$$

$$\left.+\frac{dh}{dt}\left(\frac{\partial^2 h}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}-\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial z}-\frac{\partial^2 g}{\partial y\partial z}\right)\right\}dt. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

In de coëfficient van $\frac{df}{dt}$ in de ruimte-integraal is

$$-\frac{\partial^2 h}{\partial x\partial z}-\frac{\partial^2 g}{\partial x\partial y}=-\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial g}{\partial y}+\frac{\partial h}{\partial z}\right)=\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

als wij $\qquad \frac{\partial f}{\partial x}+\frac{\partial g}{\partial y}+\frac{\partial h}{\partial z}=0$

stellen en dus de systemen, waarin electrische massa's voorkomen, verwaarloozen. De coëfficiënt wordt dus volgens (16): $\frac{1}{V^2}\frac{\partial^2 f}{\partial t^2}$. Wij vinden dus voor de ruimte-integraal:

$$-\frac{1}{V^2}\int\left[\frac{df}{dt}\frac{d^2 f}{dt^2}\right]d\tau=-\frac{1}{16\pi^2 V^2}\int\left[\left(\frac{\partial\beta}{\partial z}-\frac{\partial\gamma}{\partial y}\right)\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial\beta}{\partial z}-\frac{\partial\gamma}{\partial y}\right)\right]d\tau=-\frac{d\chi}{dt}.$$

Daar verder aan de absolunt spiegelende wanden $[f]$ en dus ook

$\left[\frac{df}{dt}\right]$ voortdurend nul moeten zijn, zijn de oppervlakte-integralen alle nul, zoodat vergelijking (13) bewezen is.

De grootheden φ en χ, die ingevoerd zijn, om ervoor te zorgen, dat de veranderingen van de electrische verschuiving en de magnetische inductie vloeiend plaats hebben, zijn gedefinieerd als de som van de quadraten der rotaties van die twee vectoren, afgezien van de coëfficiënt $\frac{1}{16\pi^2 V^2}$, die is ingevoerd om te maken, dat vergelijking (13) geldig zou zijn. Het komt mij voor, dat dit de meest eenvoudige definitie voor φ en χ is; daar het echter zou kunnen schijnen, dat zoo nog niet gezorgd is, dat $\frac{\partial f}{\partial x}$, $\frac{\partial g}{\partial y}$, en $\frac{\partial h}{\partial z}$ geen te groote waarde krijgen, wil ik erop wijzen, dat de volgende betrekkingen gelden:

$$\varphi = \int\left[\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2\right]d\tau \quad . \quad . \quad (21)$$

$$\chi = \frac{1}{16\pi^2 V^2}\int\left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial \alpha}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial \alpha}{\partial z}\right)^2\right]d\tau \quad . \quad . \quad (22)$$

waarin de vierkante haakjes weer aangeven, dat ook de overeenkomstige termen, waarin de andere componenten voorkomen, bedoeld zijn.

Om dit aan te toonen werken wij de quadraten in vergelijking (9) uit en beschouwen afzonderlijk de termen

$$S = -\int\left\{2\frac{\partial g}{\partial z}\frac{\partial h}{\partial y}+2\frac{\partial h}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial z}+2\frac{\partial f}{\partial y}\frac{\partial g}{\partial x}\right\}d\tau \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Voor $2\frac{\partial g}{\partial z}\frac{\partial h}{\partial y}$ schrijven wij $\frac{\partial g}{\partial z}\frac{\partial h}{\partial y}+\frac{\partial g}{\partial z}\frac{\partial h}{\partial y}$ en integreeren den eersten term partieel naar z, den tweeden naar y; de oppervlakte-integralen vallen weer weg en wij verkrijgen:

$$S = +\int\left\{g\frac{\partial^2 h}{\partial y\partial z}+h\frac{\partial^2 g}{\partial y\partial z}+h\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial z}+f\frac{\partial^2 h}{\partial x\partial z}+f\frac{\partial^2 g}{\partial x\partial y}+g\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial y}\right\}d\tau$$

$$S = \int\left\{f\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial g}{\partial y}+\frac{\partial h}{\partial z}\right)+g\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial h}{\partial z}+\frac{\partial f}{\partial x}\right)+h\left(\frac{\partial f}{\partial x}+\frac{\partial g}{\partial y}\right)\right\}d\tau \; . \quad (24)$$

$$S = -\int\left[f\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right]d\tau. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

Vergelijking (25) is weder uit (24) afgeleid door de systemen met electrische ladingen buiten beschouwing te laten en dus te stellen, dat overal geldt: $\frac{\partial f}{\partial x}+\frac{\partial g}{\partial y}+\frac{\partial h}{\partial z}=0$. Integreeren wij nu nog eens

partieel en laten den geïntegreerden term weder wegvallen, dan krijgen wij:

$$S = \int \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 \right] d\tau$$

waardoor vergelijking (21) bewezen is. Vergelijking (22) wordt geheel op dezelfde wijze bewezen.

In den index van waarschijnlijkheid η komen drie constanten voor ψ, θ en k. ψ is een constante die zoo gekozen moet worden, dat P over alle phasen geïntegreerd 1 oplevert. Er zijn dus nog twee constanten θ en k, die den toestand der systemen bepalen. Dit hangt daarmee samen, dat de aard der straling binnen een gesloten oppervlak, zooals LORENTZ [1]) heeft aangetoond, afhangt behalve van de temperatuur ook nog van de lading der electronen, die de straling uitzenden; uit het feit, dat binnen alle lichamen straling van denzelfden aard ontstaat, volgt, dat ook bij alle lichamen de electronen dezelfde lading bezitten. Met die lading zal de constante k samenhangen; zij zal dus voor ruimten ingesloten door werkelijk in de natuur voorkomende lichamen een waarde vertoonen, die slechts misschien van de temperatuur, maar niet van den aard der stof kan afhangen en zou bij gegeven temperatuur slechts een andere waarde kunnen verkrijgen, wanneer wij wanden fingeerden, die electronen bezaten van andere lading.

Natuurkunde. — Prof. VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan over: „*Ternaire stelsels.*" IV. (Vervolg van Dl. X, p. 876).

B. Stellen wij in vergelijking I van de vorige mededeeling T constant dan vinden wij voor de betrekking tusschen dp, dx_1 en dy_1 bij constante temperatuur:

$$v_{21}\, dp = \left\{ (x_2 - x_1) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2} + (y_2 - y_1) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1 \partial y_1} \right\} dx_1 + \\ + \left\{ (x_2 - x_1) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1 \partial y_1} + (y_2 - y_1) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y_1^2} \right\} dy_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

Voor een binair stelsel vereenvoudigt zich deze betrekking tot:

$$v_{21}\, dp = (x_2 - x_1) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\, dx_1$$

Uit de eigenschappen van een binair stelsel mag het als bekend

[1]) LORENTZ. Verslagen Kon. Akad. v. W. 1901 D. IX Bl. 418.

ondersteld worden, dat er dan sprake is van een lijn $p = f(x_1)$ en van een lijn $p = f(x_2)$, waarbij de tak, die tot de vloeistofphasen behoort, steeds hooger ligt, dan de tak, welke de dampphasen voorstelt. Beide lijnen gaan uit van uit het punt dat de dampspanning van den eersten component aangeeft, en eindigen in het overeenkomstige punt van den tweeden component, zoolang nl. de temperatuur ondersteld is te liggen beneden T_{cr} van dien component. Is $T > (T_{cr})_2$ dan zijn beide takken tot een enkele kromme vloeiend vereenigd geworden.

Bij een ternair stelsel komen in plaats van de lijnen $p = f(x_1)$ en $p = f(x_2)$ twee oppervlakken $p = f(x_1,y_1)$ en $p = f(x_2,y_2)$, waarbij wij in den regel den index 1 zullen kiezen voor een vloeistofphase en den index 2 voor een dampphase. Deze oppervlakken strekken zich uit boven den rechthoekigen driehoek OXY, en hebben boven de hoekpunten van dezen driehoek punten gemeen. De gemeenschappelijke ordinaten zijn dan de maximumspanningen der drie componenten, zoo lang nl. $T < T_{cr}$ voor elken dezer componenten. Er is nog wel een geval waarin deze bladen nog andere punten gemeen kunnen hebben, zooals ook bij een binair stelsel, als er een maximumdruk voorkomt, met de twee takken het geval is. Maar voorloopig zullen wij van het bestaan van zulk een maximumdruk afzien. Is $T > T_{cr}$ van een der componenten dan strekken de twee bladen van het p-oppervlak zich niet meer over den geheelen rechthoekigen driehoek uit, maar hebben zij zich vloeiend met elkander tot één oppervlak vereenigd.

In de bovenstaande vergelijking II zijn de eigenschappen van deze twee bladen van het p-oppervlak onder den vorm van een differentiaalvergelijking opgesloten en wij zullen er nu toe overgaan de voornaamste dezer eigenschappen daarnit af te leiden. Het aantal dezer eigenschappen is voor de twee druklijnen van een binair mengsel reeds zeer groot. Bij een ternair stelsel zullen zij natuurlijk nog veel talrijker zijn, en komen er zelfs eigenschappen voor, die geen analgon hebben bij een binair stelsel. Maar vele der eigenschappen van de druklijnen van een binair mengsel kunnen onmiddellijk worden uitgebreid tot overeenkomstige voor de drukvlakken van een ternair mengsel. Dergelijke eigenschappen zouden wij, daar wij de eigenschappen van een binair stelsel als bekend vooropstellen, met stilzwijgen kunnen voorbijgaan. En in hoofdzaak zal ik mij dan ook bepalen tot het behandelen van die eigenschappen die wel aan een ternair maar niet aan een binair stelsel eigen zijn. De studie van het ternair stelsel heeft mij evenwel ertoe gebracht om enkele vergelijkingen die voor een binair stelsel in Cont. II gegeven zijn, weder

uit een algemeener oogpunt aan nader onderzoek te onderwerpen. En in enkele gevallen heeft dat nader onderzoek mij in staat gesteld sommige der gegeven vergelijkingen en der grootheden, welke er in voorkomen, scherper en nader te préciseeren. In zoodanig geval zal ik eigenschappen nader bespreken, waaromtrent ik anders mij had kunnen vergenoegen met verwijzing naar elders.

Uit een theoretisch oogpunt is de betrekking tusschen p, x_1 en y_1 bij gegeven temperatuur niet gewichtiger dan de betrekking tusschen v_1, x_1 en y_1 of tusschen v_2, x_1 en y_1. Maar reeds bij een enkele stof is het proefondervindelijk onderzoek naar den maximumdruk lang voorop gegaan, en is eerst in de latere jaren gevolgd geworden door het onderzoek naar de densiteiten. Zoo is het ook te wachten, dat bij een ternair stelsel het experiment zich in de eerste plaats zal bezig houden met de bepaling van den druk, en dat eerst later het onderzoek naar de densiteiten van phasen, die met andere coëxisteeren, zal volgen. Bij een binair stelsel heb ik voor het oppervlak dat bij alle temperaturen de druk als functie van de samenstelling aangeeft „verzadigingsvlak" genoemd. Bij een ternair stelsel zou men het oppervlak, waarvan wij de eigenschappen gaan onderzoeken „verzadigingsvlak bij gegeven temperatuur" kunnen noemen. Waar het niet tot misverstand zou kunnen leiden zal ik eenvoudigheidshalve van „verzadigingsvlak" spreken.

Wij zullen bij de volgende beschouwingen den driehoek OXY in het horizontale vlak denken, en dus de richting waarin de drukking is uitgezet vertikaal. De maximumspanningen van de drie componenten stellen wij voor door p_1, p_2 en p_3, waarbij steeds de volgorde der componenten zoo is gekozen dat

$$p_1 < p_2 < p_3.$$

Is $T > T_{cr}$ voor een der componenten dan bereikt het verzadigingsvlak het overeenkomstige hoekpunt niet meer en vervalt de daarbij behoorende maximumdruk.

a. Lijnen van gelijken druk.

Voor de lijnen van gelijken druk is $dp = 0$, en herleidt zich vergelijking II tot:

$$\left\{(x_2-x_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^{\,2}} + (y_2-y_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1 \partial y_1}\right\} dx_1 +$$
$$+ \left\{(x_2-x_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1 \partial y_1} + (y_2-y_1)\frac{\partial^2\zeta}{\partial y_1^{\,2}}\right\} dy_1 = 0.$$

De projectie dezer lijnen is natuurlijk dezelfde als de projectie der connodale lijn van het ζ-vlak, dat voor dezen gelijken druk geconstrueerd is, en welke in onze eerste mededeeling pag. 558 besproken is. Is p zoodanig gekozen, dat $p_1 < p < p_2$ is, dan snijden de twee takken dezer projectie de beide rechthoekszijden. Is $p_2 < p < p_3$ dan snijden zij de hypothenuse en de zijde van den derden component. Is $p = p_2$ dan vormen zij twee lijnen die elkander in het hoekpunt van den tweeden component snijden. Wij zouden de vergelijking dezer lijnen kunnen vinden als x_2 en y_2 in x_1 en y_1 uitgedrukt konden worden en $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^2}$, $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1 \partial y_1}$ en $\frac{\partial^2\zeta}{\partial y_1^2}$ bekend waren. En ofschoon dit niet volledig mogelijk is in alle gevallen, zijn er toch gevallen waarin dit met zekeren graad van benadering geschieden kan. Wij zullen dan ook ons de nitwijding moeten getroosten om deze grootheden te bediscussieeren; bij alle volgende vraagstukken staan wij anders voor dezelfde onbeantwoorde vragen.

De waarde van ζ hebben wij pag. 545, Deel X gegeven onder den vorm:

$$\zeta = MRT\{(1-x-y)\,log\,(1-x-y) + x\,log\,x + y\,log\,y\} + pv - \int p dv.$$

Wij laten de lineaire functie van x en y, als zonder invloed op de evenwichtsverschijnselen, wegvallen.

Zij bestaat dus nit een zuivere functie van x en y, en nit een tweede gedeelte dat voldoet aan de bekende eigenschap dat:

$$(d\zeta)_{xyT} = vdp \text{ is.}$$

Dat tweede gedeelte is bekend als de toestandsvergelijking bekend is, en in fig. 1, pag. 546 heb ik dat tweede gedeelte grafisch voorgesteld, zooals het volgt uit de enkele aanname van het principe der continuiteit. Denken wij nu voor alle mengsels, dus voor alle waarden van x en y deze grootheid voor alle waarden van p geconstrueerd, in zooverre het principe der continniteit uitbreidende, dat wij met vloeiende verandering van x en y ook vloeiende verandering van de toestandsvergelijking onderstellen. Stellen wij nu ook p gelijk dan hebben wij een hulpgrootheid die met x en y variabel is, en waarvan de eigenschappen bekend moeten zijn, willen wij alle vragen die op het evenwicht, hetzij van een binair- of van een ternair stelsel, of van elk meer samengesteld stelsel betrekking hebben, knnnen beantwoorden. Zooals reeds gezegd is, is deze grootheid bekend zoodra de toestandsvergelijking bekend is. Hieruit blijkt hoe ongerijmd de vaak voorkomende, meening is, dat voor de kennis dezer stelsels de toestandsvergelijking niet noodig zou zijn. Voor de kennis van het

evenwicht eener enkele stof zou zij wel noodig zijn, en voor samengestelde stelsels zou men ze kunnen ontberen! Ik heb deze hulpgrootheid reeds vroeger (zie o. a. Cont. II, pag. 147) ingevoerd — en in het vervolg zal ik deze hulpgrootheid, na ze door MRT gedeeld te hebben, voorstellen door μ. Wij hebben dan:

$$\zeta = MRT\{(1-x-y)\,log\,(1-x-y) + x\,log\,x + y\,log\,y + \mu\}.$$

Hieruit volgt:

$$\left(\frac{d\zeta}{dx}\right)_{p,T,y} = MRT\left\{ log\ \frac{x}{1-x-y} + \left(\frac{d\mu}{dx}\right)_{p,T,y} \right\}$$

$$\left(\frac{d\zeta}{dy}\right)_{p,T,x} = MRT\left\{ log\ \frac{y}{1-x-y} + \left(\frac{d\mu}{dy}\right)_{p,T,x} \right\}$$

$$\left(\frac{d^2\zeta}{dx^2}\right)_{p,T,y} = MRT\left\{ \frac{1-y}{x(1-x-y)} + \left(\frac{d^2\mu}{dx^2}\right)_{p,T,y} \right\}$$

$$\left(\frac{d^2\zeta}{dxdy}\right)_{p,T} = MRT\left\{ \frac{1}{1-x-y} + \left(\frac{d^2\mu}{dxdy}\right)_{p,T} \right\}$$

$$\left(\frac{d^2\zeta}{dy^2}\right)_{p,T,x} = MRT\left\{ \frac{1-x}{y(1-x-y)} + \left(\frac{d^2\mu}{dy^2}\right)_{p,T,x} \right\}.$$

Ter bekorting zal ik voortaan voor $\left(\frac{d\mu}{dx}\right)_{p,T,y}$ schrijven μ'_x. Evenzoo zal gebezigd worden μ'_y, μ''_x, μ''_{xy} en μ''_y.

Uit de voorwaarden voor coëxistentie (zie pag. 677 en 680, Deel X) leiden wij dan de volgende betrekkingen af.

Uit $\left(\frac{d\zeta}{dx}\right)_1 = \left(\frac{d\zeta}{dx}\right)_2$ volgt $\frac{x_1}{1-x_1-y_1}\,e^{\mu' x_1} = \frac{x_2}{1-x_2-y_2}\,e^{\mu' x_2}$ . . (1)

Uit $\left(\frac{d\zeta}{dy}\right)_1 = \left(\frac{d\zeta}{dy}\right)_2$ volgt $\frac{y_1}{1-x_1-y_1}\,e^{\mu' y_1} = \frac{y_2}{1-x_2-y_2}\,e^{\mu' y_2}$ . . (2)

En uit $\left\{\zeta - x\frac{d\zeta}{dx} - y\frac{d\zeta}{dy}\right\}_1 = \left\{\zeta - x\frac{d\zeta}{dx} - y\frac{d\zeta}{dy}\right\}_2$ volgt:

$$\{log\,(1-x_1-y_1) + \mu_1 - x_1\,\mu'_{x_1} - y_1\,\mu_{y_1}\} = \{log\,(1-x_2-y_2) + \mu_2 - x_2\,\mu'_{x_2} - y_2\,\mu'_{y_2}\}\ (3).$$

Uit deze vergelijkingen (1), (2) en (3) blijkt weder opnieuw, dat wij eerst dan de betrekking tusschen de samenstelling der coëxisteerende phasen zullen kunnen aangeven, als wij de wijziging in de toestandsvergelijking kennen, die van de substitutie van het eene of andere bestanddeel het gevolg is. Zoo vinden wij b.v. de liniet-verhouding van x_2 en x_1, voor het geval dat x_1 en y_1 oneindig klein zijn, door de vergelijking:

$$log \frac{x_2}{x_1} = \mu'_{x_1} - \mu'_{x_2}$$

Sluit men de toestandsvergelijking uit, dan kan men zich van deze in verschillende gevallen zoo verschillende verhouding geen rekenschap geven, en moet men ze als een primair gegeven beschouwen, dat met geen andere eigenschap van oplosmiddel en opgeloste stof in verband zou staan. Evenmin kan men zich van de waarde dezer verhouding rekenschap geven als men meent voor de theorie van mengsels te kunnen volstaan met de toepassing van de wet van Boyle, die, als zijnde voor alle stoffen gelijk, niet voor verschillende gevallen tot verschillende waarde voor deze verhouding kan voeren. Een nadere beschouwing van de grootheden μ, μ'_x, μ'_y, μ''_x, μ''_{xy} en μ''_y is dus volstrekt noodzakelijk. En daartoe zal ik thans overgaan.

Wij gaan uit van de vergelijking, die als definitie van de te beschouwen grootheid kan geacht worden:

$$MRT\,\mu = \int_0^p v\,dp$$

Deze grootheid hangt dus in de eerste plaats af van p, maar is ook, omdat de toestandsvergelijking voor een mengsel afhangt van de samenstelling, afhankelijk van x en y. Uit deze vergelijking leidt men af:

$$MRT\left(\frac{d\mu}{dx}\right)_{pTy} = MRT\,\mu'_x = \int_0^p \left(\frac{dv}{dx}\right)_{pTv_1} dp$$

Schrijft men $\left(\frac{dv}{dx}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_x$, dan vindt men evenzeer:

$$MRT\,\mu'_x = -\int \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_x dp = -\int_{v=\infty}^{v} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v dv$$

of $MRT\,\mu'_x = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)_v$

In Cont. II, pag. 9 en pag. 19 ben ik van dezen laatsten vorm uitgegaan, en ben ik, gebruik makende van den door mij gegeven vorm der toestandsvergelijking, tot het besluit gekomen dat voor lage temperaturen μ'_{x_2} kan verwaarloosd worden en μ'_{x_1} approximatief evenredig kan gesteld worden aan $-\frac{dT_{cr}}{dx}$, als men door T_{cr} verstaat de kritische temperatuur van het vloeistofmengsel, zoo als die zijn zou, als men het mengsel als een enkele onsplitsbare stof zou

mogen beschouwen, of met andere woorden, die temperatuur voor welke de theoretische isotherme van dat mengsel, steeds homogeen gedacht, één horizontale raaklijn bezit, en dus maximum- en minimumdruk zijn samengevallen.

Deze grootheid T_{cr} is wel geen waarnemingsgrootheid, en daarom zou men oppervlakkig kunnen meenen, dat de invoering van deze T_{cr} geen nut heeft; maar ten eerste zijn er zeer veel gevallen, waarin de kritische temperaturen, welke de waarneming levert, niet veel van deze grootheid verschillen, en ten tweede zal reeds de eenvoudige aanname, dat deze grootheid vloeiend met de samenstelling verandert, tot vele gevolgtrekkingen leiden, die door de ervaring bevestigd zijn geworden. Als voorbeeld herinner ik aan den samenhang van het feit, dat als een mengsel een minimum kritische temperatuur heeft, er een maximumdruk op de connodale lijn bestaat. Al de nadere gevolgtrekkingen, die op dezen weg zijn afgeleid geworden, en verdere besluiten voor de theorie der mengsels van gewicht, zal ik echter nog in meer exacten vorm kunnen geven, door de nadere beschouwing van de beteekenis van μ zelve. Voorloopig echter alleen voor het geval dat een der coëxisteerende phasen een verdunde gasphase is. In dat geval is μ'_{x_2} en μ'_{y_2} te verwaarloozen. Zoolang wij namelijk met zeer verdunde phasen te doen hebben, kan in de formule

$$MRT\,\mu = \int^{p} v\,dp$$

de waarde van v voorgesteld worden door $\frac{MRT}{p}$, en vinden wij voor elk mengsel, hoe ook samengesteld,

$$MRT\,\mu = MRT\,l\,p + \varphi\,(T)$$

om in overeenstemming te blijven met den vorm van pag. 547, zal ik $\varphi\,(T)$ zoo bepalen, dat wij schrijven kunnen:

$$\mu = log\,\frac{p}{MRT} + 1.$$

Dit beteekent in fig. 1 dat voor alle mengsels, welke de waarde van x, y en $1-x-y$ ook zei, de gastakken elkander bedekken.

In al zulke gevallen worden de vergelijkingen (1) en (2) vereenvoudigd tot

$$\frac{x_2}{1-x_2-y_2} = \frac{x_1}{1-x_1-y_1}\,e^{\mu' x_1}$$

en

$$\frac{y_2}{1-x_2-y_2} = \frac{y_1}{1-x_1-y_1}\,e^{\mu' y_1}$$

Zoodra de druk aanzienlijker wordt begint μ'_x en μ'_y waarde te krijgen, en strikt genomen hebben deze grootheden altoos waarden. De afwijking van de wet van BOYLE, die voor de verschillende mengsels in verschillende mate aanwezig is, is daarvan de oorzaak. Maar evenals men zonder groote fouten te begaan de afwijking van de wet van BOYLE voor verdunde dampen kan verwaarloozen, maar deze verwaarloozing voor vloeistoffen tot ongerijmdheid zou voeren, kan men het verschil in de mate dezer afwijking, naar gelang van de verschillende samenstelling, in den verdunden gasvorm verwaarloozen, terwijl het niet in acht nemen van dat verschil in den vloeistofvorm tot ongerijmdheden zou kunnen voeren.

Denken wij nu bij de verschillende mengsels den druk zoover voortgezet dat het dubbelpunt in fig. 1, pag. 546 is bereikt. In werkelijkheid kan dit natuurlijk niet geschieden zonder dat de homogeniteit verbroken wordt, en de gasphase, welke samengedrukt wordt, gedeeltelijk condenseert. Maar al kan, wat wij ons voorstellen, niet gerealiseerd worden, dan kunnen wij toch de vraag stellen, wat er van de door ons beschouwde grootheid worden zou, als wij, volgens het principe der continuiteit, de homogeniteit dachten te blijven bestaan. Dan vinden wij in dat dubbelpunt de waarde van μ voor de vloeistofphase, en kunnen wij de vergelijking schrijven:

$$\mu_l = log \frac{p'}{MRT} + 1. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

De druk p' in deze vergelijking is die, welke wij vroeger coïncidentiedruk hebben genoemd. Zooals reeds is opgemerkt kan deze toestand niet verwezenlijkt worden; een dergelijke vloeistof naast een dergelijken damp zou wel een evenwichtstoestand zijn, maar een labiele of metastabiele. Wel kan men door den druk nog verder te verhoogen, een homogene vloeistof verkrijgen die slechts uiterst weinig van de genoemde verschilt, en welke wel als homogene phase verwezenlijkt kan worden. Uit fig. (1) ziet men dat de μ voor deze meer samengedrukte vloeistof iets grooter is, dan die in de laatste vergelijking is nedergeschreven. Maar dat meerdere bedrag van μ kan opnieuw verwaarloosd worden. Immers, steeds hebben wij

$$MRT\, d\mu = vdp.$$

Maar ter berekening van dat meerdere bedrag van μ moet voor v het vloeistofvolume gesteld worden. En tenzij nu de drukvermeerdering buitensporig hoog zou zijn is $\frac{vdp}{MRT}$, als v een vloeistofvolume is, een grootheid zonder beteekenis.

Hieruit volgt dat de grootheid, welke wij μ'_{x_1} genoemd hebben bij benadering kan gevonden worden, door differentiatie van bovenstaande vergelijking (4) en dus kan gesteld worden:

$$\mu'_{x_1} = \frac{1}{p'} \frac{dp'}{dx_1}.$$

Evenzoo

$$\mu'_{y_1} = \frac{1}{p'} \frac{dp'}{dy_1}.$$

Zoodat de afhankelijkheid van μ'_{x_1} en μ'_{y_1} van de coördinaten x_1 en y_1 teruggebracht is tot de afhankelijkheid van den coïncidentiedruk van x_1 en y_1. Deze coïncidentiedrukken zouden de maximumspanningen van de verschillende mengsels zijn als zij zich als enkelvoudige stoffen zouden kunnen gedragen. En voor deze maximumdrukken geldt ten minste als benadering de betrekking:

$$- Nep \log \frac{p'}{p_{cr}} = f \frac{T_{cr} - T}{T}.$$

Bijgevolg vindt men:

$$\mu'_{x_1} = - \frac{f}{T} \frac{dT_{cr}}{dx_1} + \frac{d \log p_{cr}}{dx_1}$$

en

$$\mu'_{y_1} = - \frac{f}{T} \frac{dT_{cr}}{dy_1} + \frac{d \log p_{cr}}{dy_1}$$

of

$$\mu'_{x_1} = - f \frac{T_{cr}}{T} \frac{d \log T_{cr}}{dx_1} + \frac{d \log p_{cr}}{dx_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

en

$$\mu'_{y_1} = - f \frac{T_{cr}}{T} \frac{d \log T_{cr}}{dy_1} + \frac{d \log p_{cr}}{dy_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Volgens de wijze van afleiding blijken deze formules alleen als benaderingen beschouwd te mogen worden, als de dampdruk laag is, en dus T ver beneden T_{cr}. Met $f = 7$, kan dus de factor van den eersten term op een waarde van ongeveer 12 of 14 gesteld worden, terwijl de factor van den tweeden term gelijk de eenheid is. Hebben dus $\frac{d \log T_{cr}}{dx_1}$ en $\frac{d \log T_{cr}}{dy_1}$ een waarde van dezelfde orde als $\frac{d \log p_{cr}}{dx_1}$ en $\frac{d \log p_{cr}}{dy_1}$ dan vinden wij voor μ'_{x_1} een gang die weinig verschilt van evenredigheid aan $- \frac{dT_{cr}}{dx_1}$. Wij komen dan langs een geheel anderen weg tot een besluit waartoe ik vroeger gekomen was. (Cont. II, pag. 148 etc.). Alleen zijn wij langs dezen weg in staat gesteld, een correctieterm toe te voegen. Natuurlijk dat deze vergelijkingen

(5) en (6) slechts benaderingen zijn, en wel, strikt genomen, om meerdere redenen. Maar men moet onderscheiden tusschen de beteekenis dezer benaderingen. In de eerste plaats hebben wij aangenomen dat voor de gasphase μ'_{x_2} en μ'_{y_2} gelijk 0 is, en dat dus voor de verschillende mengsels bij gelijken druk de waarde van μ evengroot is. Zoolang zij alle kunnen geacht worden niet noemenswaard af te wijken van de wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC wordt deze benadering door iedereen geoorloofd geacht. Ten tweeden hebben wij aan μ in den vloeistoftoestand, al is de druk ook iets hooger dan in het dubbelpunt, toch de waarde, zooals die in het dubbelpunt is, toegekend. Deze benadering beteekent niets anders, dan dat wij het vloeistofvolume verwaarloozen tegenover het dampvolume; en ook deze benadering is bij hoogen graad van verdunning van geen beteekenis. Maar de eigenlijke grond waarom deze vergelijkingen (4) en (5) slechts als benaderingen mogen gelden is gelegen in het gebruik maken van de betrekking voor den druk van het dubbelpunt:

$$-\log \frac{p'}{p_{cr}} = f\left(\frac{T_{cr}}{T} - 1\right)$$

als wij in deze betrekking f voor alle stoffen, en dus ook voor alle mengsels, evengroot en van de temperatuur onafhankelijk aannemen. Zoolang wij dus stellen:

$$\mu'_{x_1} = \frac{1}{p'}\frac{dp'}{dx_1},$$

stellen wij een betrekking, die in al de gevallen, waarin de dampphase als een volkomen gas mag beschouwd worden, onbetwistbaar is. Maar als wij verder gaan, en een bijzondere eigenschap van de toestandsvergelijking aannemen, zooals die in de formule voor de drukking p' van het dubbelpunt is aangenomen, hangt het al of niet betwistbare van (5) en (6) af van de onnauwkeurigheid of van de juistheid van de gebezigde betrekking. Wanneer ik dan ook (5) en (6) zal toepassen zal dit niet geschieden als het ons te doen zou zijn om numeriek volkomen juiste getallen te vinden, maar als wij in groote trekken ons een beeld willen maken, van den loop van den coëxistentiedruk voor de verschillende mengsels.

Volgens deze beschouwingen hebben wij voor de bepaling van de gedaante van het verzadigingsvlak noodig de kennis van den druk der dubbelpunten.

Brengen wij ook dezen druk in de grafische voorstelling over, dan voegen wij aan de beide bladen, vloeistofblad en dampblad, nog een derde blad toe. Dit derde blad ligt geheel tusschen deze beide

bladen in, en heeft daarmede slechts punten gemeen boven de hoekpunten van den rechthoekigen driehoek. In geval er punten van maximumdruk mochten bestaan, boven welke punten het vloeistofblad en het dampblad elkander raken, zal ook dat derde blad beide bladen raken. Snijden wij deze drie bladen door een vlak $p = C$, dan verkrijgen wij drie doorsneden, en de projecties dezer doorsneden vormen dan wat wij in (*a*) bladz. 90 „lijnen van gelijken druk" hebben genoemd, daaraan is echter toegevoegd een lijn van even grooten coïncidentiedruk. Wij zullen nu, na deze uitwijding over de beteekenis der in formule II, pag. 90 voorkomende grootheden, terugkeeren tot de vraag of wij de gedaante dezer projecties kunnen bepalen. Wij beperken ons, ten minste bij deze berekeningen, tot het geval van geringen dampdruk.

Wij kunnen dan stellen (zie pag. 94):

$$\frac{x_2}{1-x_2-y_2} = \frac{x_1}{1-x_1-x_1}\, e^{\mu' x_1}$$

en

$$\frac{y_2}{1-x_2-y_2} = \frac{y_1}{1-x_1-y_1}\, e^{\mu' y_1}$$

Door optelling van deze twee vergelijkingen vinden wij:

$$-1 + \frac{1}{1-x_2-y_2} = \frac{x_1 e^{\mu' x_1} + y_1 e^{\mu' y_1}}{1-x_1-y_1}$$

of

$$\frac{1}{1-x_2-y_2} = \frac{1+x_1(e^{\mu' x_1}-1)+y_1(e^{\mu' y_1}-1)}{1-x_1-y_1}$$

En dus ook:

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{e^{\mu' x_1}}{1+x_1(e^{\mu' x_1}-1)+y_1(e^{\mu' y_1}-1)}$$

en

$$\frac{y_2}{y_1} = \frac{e^{\mu' y_1}}{1+x_1(e^{\mu' x_1}-1)+y_1(e^{\mu' y_1}-1)}$$

Evenzoo:

$$\frac{x_2-x_1}{x_1} = \frac{(1-x_1)(e^{\mu' x_1}-1)-y_1(e^{\mu' y_1}-1)}{1+x_1(e^{\mu' x_1}-1)+y_1(e^{\mu' y_1}-1)}$$

en

$$\frac{y_2-y_1}{y_1} = \frac{(1-y_1)(e^{\mu' y_1}-1)-x_1(e^{\mu' x_1}-1)}{1+x_1(e^{\mu' x_1}-1)+y_1(e^{\mu' y_1}-1)}$$

Substitueert men in vergelijking II deze waarden van x_2-x_1 en y_2-y_1, en ontleent men de waarden van $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^2}$, $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1 \partial y_1}$ en $\frac{\partial^2\zeta}{\partial y_1^2}$ aan

bladz. 92 dan vindt men, na door MRT gedeeld te hebben, de volgende differentiaalvergelijking, waarin wij ter bekorting den noemer van de breuken die de waarde van $x_2 - x_1$ en $y_2 - y_1$ aangeven door N zullen voorstellen:

$$0 = \frac{(1-x_1)(e^{\mu' x_1}-1)-y_1(e^{\mu' y_1}-1)}{N}\left\{\frac{1-y_1}{1-x_1-y_1} + x_1\mu''_{x_1}\right\} dx_1 +$$

$$+ \frac{(1-y_1)(e^{\mu' y_1}-1)-x_1(e^{\mu' x_1}-1)}{N}\left\{\frac{y_1}{1-x_1-y_1} + y_1\mu''_{x_1y_1}\right\} dx_1 +$$

$$+ \frac{(1-x_1)(e^{\mu' x_1}-1)-y_1(e^{\mu' y_1}-1)}{N}\left\{\frac{x_1}{1-x_1-y_1} + x_1\mu''_{x_1y_1}\right\} dy_1 +$$

$$+ \frac{(1-y_1)(e^{\mu' y_1}-1)-x_1(e^{\mu' x_1}-1)}{N}\left\{\frac{1-x_1}{1-x_1-y_1} + y_1\mu''_{y_1}\right\} dy_1 .$$

Schrijft men $\mu''_{x_1} dx_1 + \mu''_{x_1y_1} dy_1 = d\mu'_{x_1}$ en $\mu''_{x_1y_1} dx_1 + \mu''_{y_1} dy_1 = d\mu'_{y_1}$, dan kan men deze vergelijking brengen onder den vorm:

$$0 = d\,log\,\{1+x_1\,(e^{\mu' x_1}-1) + y_1\,(e^{\mu' y_1}-1)\} - x_1 d\mu'_{x_1} - y_1 d\mu'_{y_1}$$

of $C = log\,\{1+x_1\,(e^{\mu' x_1}-1) + y_1\,(e^{\mu' y_1}-1)\} + \mu_{x_1y_1} - x_1\mu'_{x_1} - y_1\mu'_{y_1}$

Men had deze integraal van de projectie der lijnen van gelijken druk gemakkelijker kunnen bekomen door gebruik te maken van de vergelijking (3) van pag. 92. Stelt men in die vergelijking, waarin de index 2 weder de verdunde dampphase aanduidt, μ'_{x_2} en μ'_{y_2} gelijk 0 en $\mu_2 = log\,\frac{p}{MRT} + 1$, dan verkrijgen wij:

$$log\,(1-x_1-y_1)+\mu_{x_1,y_1}-x_1\,\mu'_{x_1}-y_1\,\mu'_{y_1} = log\,(1-x_2-y_2)+log\,\frac{p}{MRT}+1\,,$$

waaruit volgt:

$$log\,\frac{p}{MRT} = log\,\frac{1-x_1-y_1}{1-x_2-y_2} + \mu_{x_1y_1} - x_1\mu'_{x_1} - y_1\mu'_{y_1} - 1$$

In verband met de hiervóór gegeven waarde:

$$\frac{1-x_1-y_1}{1-x_2-y_2} = 1 + x_1(e^{\mu' x_1}-1) + y_1\,(e^{\mu' y_1}-1) \text{ wordt dit:}$$

$$log\,\frac{p}{MRT} = log\,\{1+x_1(e^{\mu' x_1}-1) + y_1(e^{\mu' y_1}-1)\} + \mu_{x_1y_1} - x_1\mu'_{x_1} - y_1\mu'_{y_1} - 1. \quad (7)$$

Een dergelijke vergelijking voor een binair stelsel heb ik reeds vroeger gegeven. Zij komt ook voor, ofschoon eenigszins herleid,

Cont. II, pag. 147. Voor het geval van een binair stelsel heb ik aangetoond, dat zulk een vergelijking in sommige gevallen kan voeren tot een rechte lijn, maar dat zij in andere gevallen tot een gebogen lijn voert, die bij zekere waarde van x_1 een maximumwaarde voor p oplevert. Tusschenvormen zullen natuurlijk evenzeer kunnen voorkomen. Daar de gang van de functie μ ten minste approximatief bepaald is door de functiën T_{cr} en p_{cr} zou de afhankelijkheid van deze functiën van x en y bekend moeten zijn om een volledige discussie van vergelijking (7) te kunnen volvoeren.

Volgens de door mij gegeven toestandsvergelijking, als wij voor T_{cr} stellen $\frac{8}{27}\frac{a}{b}$ en p_{cr} gelijk stellen aan $\frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$ zou dit mogelijk zijn.

Maar daar de vormen $\frac{a}{b}$ en $\frac{a}{b^2}$ op vrij ingewikkelde wijze van x en y afhangen zou dit tot wijdloopige discussie leiden, waarbij het mij nog niet mogelijk is op beknopte wijze eenvoudige uitkomsten scherp te formuleeren. In den vorm:

$$\mu = -f\left(\frac{T_{cr}}{T}-1\right) + log\, p_{cr}$$

zou de discussie van den term T_{cr} en zijn eerste en tweede differentiaalquotienten naar x en y reeds tot groote berekeningen leiden, terwijl de discussie van $log\, p_{cr}$ en de differentiaalquotienten daarvan de moeilijkheden zeer vergrooten. En al is het, zoo als hiervóór is opgemerkt, in het algemeen waar dat de invloed van $log\, p_{cr}$ niet groot is, zoo zijn er toch ook gevallen n.l. als $\frac{dT_{cr}}{dx}$ en $\frac{dT_{cr}}{dy}$ klein zijn, waarbij deze invloed overweegt. Daarom zal ik tenminste op deze plaats de nauwkeurige discussie achterwege laten, en slechts enkele bijzondere gevallen nagaan.

Zoo kunnen wij als eerste geval stellen dat de drie componenten zoo gekozen zijn, dat elk der drie paren, waaruit het ternair stelsel is samengesteld elk voor zich voor p een rechte lijn zal vertoonen. Dat is het geval als de kritische temperaturen van de componenten dezer paren of geheel of bijna geheel regelmatig toe of afnemen, en de kritische drukken of niet veel verschillen of zulke waarde bezitten, dat de uitdrukking:

$$-f\frac{dT_{cr}}{Tdx} + \frac{dp_{cr}}{p_{cr}dx}$$

voor elk der drie paren als constant mag beschouwd worden. [1]) Dan is het te wachten dat ook voor het ternair stelsel overal zoowel μ'_{x_1} als μ'_{y_1} constant of bijna constant zullen zijn, zoodat $d\mu'_{x_1}$ en $d\mu'_{y_1}$ tegenover μ'_{x_1} en μ'_{y_1} mogen verwaarloosd worden. Dan wordt de differentiaalvergelijking van de lijnen van gelijken druk, door de verwaarloozing van $d\mu'_{x_1}$ en $d\mu'_{y_1}$:

$$0 = d\,log\,\{1 + x_1\,(e^{\mu'_{x_1}} - 1) + y_1\,(e^{\mu'_{y_1}} - 1).$$

En de vergelijking der projectie dezer lijnen:

$$C = 1 + x_1\,(e^{\mu'_{x_1}} - 1) + y_1\,(e^{\mu'_{y_1}} - 1).$$

En voor de waarde van p vinden wij dan uit (7)

$$p = MRT\,e_{\mu_0 - 1}\,\{1 + x_1\,(e^{\mu'_{x_1}} - 1) + y_1\,(e^{\mu'_{y_1}} - 1)\}.$$

Door de onderstelling dat $d\mu'_{x_1}$ en $d\mu'_{y_1}$ gelijk 0 zijn, stellen wij nl. μ'_{x_1} = constant en μ'_{y_1} gelijk een andere constante. Maar dan ook

$$\mu_{x_1 y_1} = \mu_0 + x_1 c_1 + y_1 c_2\,,$$

waarbij μ_0 de waarde van $\mu_{x_1 y_1}$ is voor den eersten component.

Wij leiden hieruit af dat het vloeistofblad van het verzadigingsvlak een plat vlak is en dus:

$$p = p_1\,(1 - x_1 - y_1) + p_2 x_1 + p_3 y_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

is. Wij brengen p onder dezen vorm door gebruik te maken van de betrekkingen voor elk der componenten:

$$p_1 = MRT\,e^{\mu_0 - 1}$$

$$p_2 = MRT\,e^{\mu_0 + \mu'_{x_1} - 1}$$

$$p_3 = MRT\,e^{\mu_0 + \mu'_{x_1} - 1}$$

De in dit geval constante waarde van $e^{\mu'_{x_1}}$ is dus gelijk aan $\frac{p_2}{p_1}$ en de waarde van $e^{\mu'_{y_1}}$ gelijk aan $\frac{p_3}{p_1}$.

De vloeistoflijnen voor gelijken druk zijn dus alle aan elkander evenwijdig. Voor $p = p_2$ wordt de projectie van zulk een lijn:

$$1 - x - \frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1}\,y = .\,0$$

---

[1]) In Cont. II, pag. 153—157 heb ik voor een binair mengsel deze voorwaarde besproken, en aangetoond dat zij samenvalt met de voorwaarde, dat bij de menging in vloeistofvorm geen warmte ontstaat of opgeslorpt wordt.

Zij snijdt dus de Y-as ter hoogte $y = \frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}$. In deze omstandigheden hebben wij dan het interessante geval, dat de toevoeging van een stof met gegeven maximumspanning aan een binair mengsel met een dampdruk die aan die maximumspanning gelijk is, niets aan dien druk verandert, hoe groot of klein ook de hoeveelheid is, welke toegevoegd wordt.

De andere lijn van gelijken druk, dus de doorsnede van het dampblad, welke op gelijke hoogte p ligt, en welke de phasen bevat welke met die der eerste lijn coëxisteeren, kan uit:

$$p = p_1 (1 - x_1 - y_1) + p_2 x_1 + p_3 y_1$$

afgeleid worden door x_1 en y_1 in x_2 en y_2 uit te drukken, en dit kan als μ'_{x_2} en μ'_{y_2} gelijk 0 is, en μ'_{x_1} en μ'_{y_1} als constant mogen beschouwd worden gemakkelijk geschieden. Wij schrijven dan:

$$\frac{x_1}{1 - x_1 - y_1} = \frac{x_2}{1 - x_2 - y_2} e^{-\mu' x_1}$$

en

$$\frac{y_1}{1 - x_1 - y_1} = \frac{y_2}{1 - x_2 - y_2} e^{-\mu' y_1}$$

Deze vergelijkingen zouden ook gelden als μ'_{x_1} en μ'_{y_1} nog van x_1 en y_1 afhangen, maar zouden dan geen dienst kunnen doen om x_1 en y_1 in x_2 en y_2 uit te drukken. Door de uitvoering der aangegeven substituties, vindt men:

$$\frac{1}{p} = \frac{1 - x_2 - y_2}{p_1} + \frac{x_2}{p_2} + \frac{y_2}{p_3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Daar het ons echter niet alleen te doen is om de uitkomsten te verkrijgen, maar wij ook de vroeger gegeven vergelijkingen willen toelichten, keeren wij om de lijn van gelijken druk voor de dampphasen te bepalen terug tot vergelijking II.

Blijven wij den index 2 voor de dampphasen behouden en den index 1 voor de vloeistofphasen, maar passen wij II toe op de dampphasen, dan heeft zij de gedaante:

$$v_{12}\, dp = \left\{ (x_1 - x_2) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^2} + (y_1 - y_2) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2 \partial y_2} \right\} dx_2 +$$

$$+ \left\{ (x_1 - x_2) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2 \partial y_2} + (y_1 - y_2) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y_2^2} \right\} dy_2 .$$

Nu wij voor de dampphasen μ'_{x_2} en μ'_{y_2} verwaarloozen mogen, mag dit ook geschieden voor de tweede afgeleiden van μ; en kunnen wij dus stellen:

$$\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_2^{\,2}} = MRT\,\frac{1-y_2}{x_2(1-x_2-y_2)}\,,\quad \frac{\partial^2\zeta}{\partial x_2\partial y_2} = MRT\,\frac{1}{1-x_2-y_2}$$

en

$$\frac{\partial^2\zeta}{\partial y_2^{\,2}} = MRT\,\frac{1-x_2}{y_2(1-x_2-y_2)}\,.$$

De grootheid $v_{12} = v_1 - r_2 - (x_1-x_2)\left(\frac{dv}{dx_2}\right)_p - (y_1-y_2)\left(\frac{dv}{dy_2}\right)_p$; en voor den damp, die geacht wordt de wet van Boylè te volgen, en dus onder gegeven druk, voor gelijk aantal molekulen, een even groot volume in te nemen, zal $\left(\frac{dv}{dx_2}\right)_p$ en $\left(\frac{dv}{dy_2}\right)_p$ gelijk 0 zijn. Verwaarloozen wij bovendien het volume v_1 van de vloeistof tegenover v_2 het volume van den damp, dan verkrijgen wij na door MRT gedeeld te hebben:

$$-\frac{dp}{p} = \left\{(x_1-x_2)\,\frac{1-y_2}{x_2(1-x_2-y_2)} + \frac{y_1-y_2}{1-x_2-y_2}\right\} dx_2 +$$

$$+\left\{\frac{x_1-x_2}{1-x_2-y_2} + (y_1-y_2)\,\frac{1-x_2}{y_2(1-x_2-y_2)}\right\} dy_2.$$

Voor een binair stelsel levert dit de bekende vergelijking:

$$\frac{dp}{p} = \frac{x_2-x_1}{x_2(1-x_2)}\,dx_2.$$

Substitueeren wij verder voor x_1-x_2 en y_1-y_2 de waarden:

$$x_1-x_2 = x_2\,\frac{(1-x_2)(e^{-\mu' x_1}-1) - y_2(e^{-\mu' y_1}-1)}{(1-x_2-y_2) + x_2 e^{-\mu' x_1} + y_2 e^{-\mu' y_1}}$$

en

$$y_1-y_2 = y_2\,\frac{(1-y_2)(e^{-\mu' y_1}-1) - x_2(e^{-\mu' x_1}-1)}{(1-x_2-y_2) + x_2 e^{-\mu' x_1} + y_2 e^{-\mu' y_1}},$$

dan wordt door integratie verkregen:

$$p = \frac{C}{(1-x_2-y_2) + x_2 e^{-\mu' x_1} + y_2 e^{-\mu' y_1}},$$

of in verband met vroeger opgegeven waarde van $e^{-\mu' x_1}$ en $e^{-\mu' y_1}$

$$p = \frac{C}{(1-x_2-y_2) + x_2\frac{p_1}{p_2} + y_2\frac{p_1}{p_2}}$$

De constante C is natuurlijk de druk voor x_2 en y_2 gelijk 0, en dus gelijk p_1, waaruit wij vergelijking (9) terugvinden. Geven wij nu p een gelijke waarde als bij het vloeistofblad, dan vinden wij

den tweeden tak van de lijn van gelijken druk. Zoo vinden wij voor $p = p_2$

$$1 - x_2 = \frac{p_2}{p_3} \frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1} y_2,$$

een lijn die voor $y_2 = 0$, $x_2 = 1$ levert en voor de snijding met de as van den derden component:

$$y_2 = \frac{p_3}{p_2} \frac{p_2 - p_1}{p_3 - p_1}.$$

Deze waarde is natuurlijk de waarde van y_2 voor den druk p_2 van de dampphase van het binair stelsel, dat uit den eersten en den derden component zou bestaan.

Ook deze damplijnen van gelijken druk hebben weder evenwijdige projecties. De lijn

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{p_1} = x_2 \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right) + y_2 \left(\frac{1}{p_3} - \frac{1}{p_1} \right)$$

verschuift zich evenwijdig aan zichzelve, als de waarde van p wordt veranderd. Het dampblad bestaat dus uit evenwijdige lijnen en is dus een cylinderoppervlak. De doorsnede met het POX-vlak is een hyperbool, evenzeer dat met het POY-vlak.

Snijden wij ook het blad der coïncidentie-drukken op dezelfde hoogte, dan verkrijgen wij een derde lijn, die tusschen de beide vorige in ligt, en die wij reeds in onze eerste mededeeling als projectie van de lijn der dubbelpunten hebben leeren kennen. De vergelijking dezer lijn wordt gevonden uit de vergelijkingen van pag. 96 nl. uit

$$\frac{1}{p'} \frac{dp'}{dx} = \mu'_{x_1}$$

en

$$\frac{1}{p'} \frac{dp'}{dy} = \mu'_{y_1}.$$

In dit geval is $\mu'_{x_1} = log \frac{p_2}{p_1}$ en $\mu'_{y_1} = log \frac{p_3}{p_1}$; door integratie vinden wij voor de vergelijking dezer kromme:

$$log\, p' = c + x\, log \frac{p_2}{p_1} + y\, log \frac{p_3}{p_1}$$

voor x en $y = 0$, valt dit derde blad met de beide andere bladen samen, en is $p' = p_1$, waaruit de waarde van C bepaald wordt, wij kunnen deze vergelijking ook schrijven:

$$p' = p_1^{(1-x-y)} p_2^{x} p_3^{y}$$

of $$\log p' = (1-x-y)\log p_1 + x \log p_2 + y \log p_3 .$$

Ook deze vergelijking stelt een rechte lijn voor, die zich, als p' verandert, evenwijdig verschuift.

Voor de drie krommen, die wij in dit geval bij een binair stelsel verkrijgen, vinden wij dus drie zeer eenvoudige lijnen, nl. een rechte, een hyperbool en tusschen beide in een exponentieele.

Als geval dat van het behandelde het meest verschilt, zullen wij nu kiezen, dat waarbij elk der paren, waaruit het ternair stelsel bestaat, een maximumdruk vertoont. Dan liggen de kritische temperaturen van de componenten dicht bijeen, en voor elk der paren is er dan een samenstelling, waarvoor de functie μ' gelijk aan 0 is. Dan laat zich verwachten dat voor het ternair stelsel een waarde voor x_1 en voor y_1 bestaat, waarvoor μ'_{x_1} en μ'_{y_1} gelijk aan 0 is. Hing de functie μ' alleen van T_{cr} af, dan zouden wij dit eenvoudig in eigenschappen van T_{cr} kunnen uitdrukken, door te zeggen: voor elk der paren bestaat een minimum kritische temperatuur, wij kunnen nu voor het stelsel evenzeer een minimumwaarde van T_{cr} verwachten. Daar μ nog den term $\log p_{cr}$ bevat zal niet hetzelfde systeem van waarden van x_1 en y_1 dat T_{cr} tot minimum maakt ook μ'_{x_1} en μ'_{y_1} gelijk 0 maken, trouwens geheel in overeenstemming met de in Cont. II voor een binair stelsel gegeven beschouwingen.

In de nabijheid van de waarden van x_1 en y_1 die μ'_{x_1} en μ'_{y_1} gelijk 0 maken, zullen dus in dit geval de eerste differentiaalquotienten van μ als klein kunnen beschouwd worden, maar zullen daarentegen de tweede differentiaalquotienten den gang beheerschen.

Om ook voor dit geval de projectie der lijnen van gelijken druk te bepalen zullen wij gebruik maken van vergelijking (7):

$$\log \frac{p}{p_m} = \log\{1 + x_1(e^{\mu'_{x_1}} - 1) + y_1(e^{\mu'_{y_1}} - 1)\} + \mu_{x_1 y_1} - x_1\mu'_{x_1} - y_1\mu'_{y_1} - 1.$$

Noemen wij de waarde van x_1 en y_1, waarvoor zoowel μ'_{x_1} en μ'_{y_1} gelijk 0 zijn, x_m en y_m, en de daarbij behoorende druk p_m, dan geldt:

$$\log \frac{p_m}{MRT} = \mu_m - 1 \qquad \text{en dus ook:}$$

$$\log \frac{p}{p_m} = \log\{1 + x_1(e^{\mu'_{x_1}} - 1) + y_1(e^{\mu'_{y_1}} - 1)\} + \mu_{x_1 y_1} - x_1\mu'_{x_1} - y_1\mu'_{y_1} - \mu_m .$$

Uit den vorm van p_m ziet men reeds, dat de druk van dat systeem als coïncidentiedruk zal te beschouwen zijn, en daar dit systeem verwezenlijkt kan worden, als een gewone maximumspanning is op te vatten. Beschouwen wij nu μ'_{x_1} en μ'_{y_1} als klein, zoodat $e^{\mu'_{y_1}}-1$ gelijk μ'_{x_1} en $e^{\mu'_{y_1}}-1=\mu'_{y_1}$ kan gesteld worden, en

$$log\{1+x_1\mu'_{x_1}+y_1\mu'_{y_1}\}=x_1\mu'_{x_1}+y_1\mu'_{y_1},$$

dan vinden wij voor stelsels, die niet veel in samenstelling van x_m en y_m verschillen:

$$log\frac{p}{p_m}=\mu_{x_1y_1}-\mu_m$$

Schrijft men nu:
$\mu_{x_1y_1}=\mu_m+\frac{1}{2}\{(x_1-x_m)^2\mu''_{x_m}+2(x_1-x_m)(y_1-y_m)\mu''_{x_my_m}+(y_1-y_m)^2\mu''_{y_m}\}$
dan wordt de vorige vergelijking:

$$log\frac{p}{p_m}=\frac{1}{2}\{(x_1-x_m)^2\mu''_{x_m}+2(x_1-x_m)(y_1-y_m)\mu''_{x_my_m}+(y_1-y_m)^2\mu''_{y_m}\}.$$

Vraagt men alleen naar de mathematische gevolgen dezer laatste vergelijking, zonder zich er om te bekommeren of de onderstellingen omtrent de waarden die men aan μ''_{x_m}, $\mu''_{x_my_m}$ en μ''_{y_m} toekent in de natuur zullen worden aangetroffen, dan kan men alleen zeggen dat, als μ'_{x_m} en μ'_{y_m} gelijk 0 zijn, de lijnen van gelijken druk in de onmiddellijke nabijheid van dat bijzondere punt, lijnen van den tweeden graad zullen zijn. Opdat p_m een mogelijke maximumdruk zij moet het eerste lid negatief zijn voor alle mogelijke waarde van x_1-x_m en y_1-y_m, en dat eischt μ''_{x_m} en μ''_{y_m} negatief en $(\mu''_{x_my_m})^2<\mu''_{x_m}\mu''_{y_m}$. Dan zijn de lijnen van gelijken druk ellipsen, die het bijzondere punt tot middelpunt hebben. En bij een binair stelsel is dan ook voor mengels van stoffen die geen chemische werking op elkander uitoefenen, waarbij de molekulen der componenten kunnen beschouwd worden als in het mengsel slechts onder elkander gemengd, zonder daarbij ingrijpende veranderingen te hebben ondergaan, — steeds de grootheid μ''_x negatief gebleken. Bij zulke binaire mengsels is wel een minimum kritische temperatuur ontmoet, en daar de hoofdterm van μ de grootheid $-f\left(\frac{T_{cr}}{T}-1\right)$ is, gaat met een minimumwaarde van T_{cr} een negatieve waarde μ''_x gepaard, maar nimmer met zekerheid een maximumtemperatuur. Mochten μ''_{x_m} en μ''_{y_m} positief kunnen zijn en $\mu''_{x_m}\mu''_{y_m}>(\mu''_{x_my_m})^2$, dan verkregen wij weder voor de lijnen van gelijken druk ellipsen, maar dan zou $p>p_m$ moeten zijn, en zou er dus een minimumdruk voor het ternair stelsel aanwezig zijn, dat dan ook tot

minimumdrukken voor de paren van dat stelsel zou voeren. Mocht werkelijk maximum kritische temperatuur voor een binair stelsel kunnen voorkomen, en vormde men dan een gemengd stelsel, waarbij bijv. een der paren minimumwaarde van T_{cr} en een ander paar maximumwaarde van T_{cr} bezat, dan zou er ongelijkheid in de teekens van μ''_{xm} en μ''_{ym} kunnen voorkomen — dan zou het punt waarvoor μ'_{xm} en μ'_{ym} gelijk 0 is, een stationair punt zijn voor zooveel het den druk betreft, en zouden de lijnen van gelijken druk, elkander in dat punt snijden.

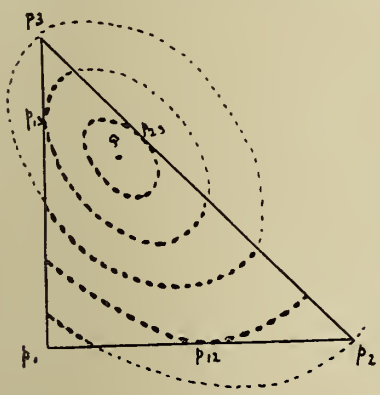


Fig. 12

In nevenstaande figuur 12 is voor het geval van maximumdruk voor de drie samenstellende paren en van maximumdruk voor een punt van het stelsel schematisch de loop der lijnen van gelijken druk voorgesteld. De opvolging van de waarden van den druk is dan:

$$p_1 < p_2 < p_{12} < p_3 < p_{13} < p_{23} < p_m ,$$

waarbij alleen de volgorde van p_{12} en p_3 en van p_{31} en p_{23} zou kunnen omgekeerd worden. De figuur zal wel geen nadere toelichting vereischen.

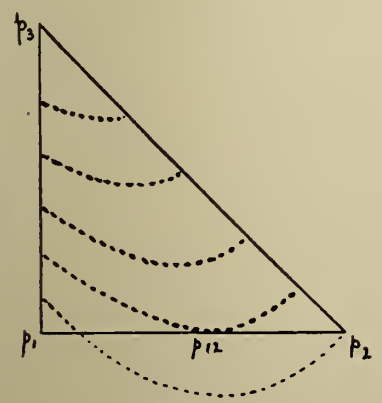


Fig. 13.

Als tusschengeval voor den loop der lijnen van gelijken druk denken wij een stelsel, waarbij voor twee der paren de druk geregeld toe of afneemt, maar waarbij een der paren maximumdruk bezit. Zoo is in fig. 13 de volgorde der drukkingen aldus ondersteld $p_1 < p_2 < p_{12} < p_3$. Er is dan een lijn van gelijken druk, n.l. voor $p = p_{12}$, welke de ox-as raakt.

Over den loop der lijnen van gelijken druk voor de dampphasen, in dit geval en in het algemeene geval zullen wij eenige aanwijzingen laten volgen in het volgende hoofdstuk. Keeren wij daartoe terug tot vergelijking II van pag. (90) dezer mededeeling.

b. Verplaatsing der lijnen van gelijken druk met verandering der drukking.

Wij hebben reeds opgemerkt dat de projectie der connodale lijn van een voor bepaalde waarde van p geconstrueerd ζ oppervlak, samenvalt met de projectie der lijnen, waarvoor de druk gelijk aan p is, zoodat alle wetten, welke gelden voor de connodale lijn, ook geldig zijn voor de lijnen van gelijken druk.

Stellen wij in de vergelijking:

$$v_{21}\,dp = \left\{(x_2-x_1)\,\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^{\,2}} + (y_2-y_1)\,\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1\partial y_1}\right\}dx_1 + \\ + \left\{(x_2-x_1)\,\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1\partial y_1} + (y_2-y_1)\,\frac{\partial^2\zeta}{\partial y_1^{\,2}}\right\}dy_1$$

de waarde van dx_1 en dy_1 zoodanig, dat

$$\frac{dx_1}{x_2-x_1} = \frac{dy_1}{y_2-y_1} = \frac{dl}{L}$$

is, terwijl wij door L voorstellen de lengte der lijn, welke het punt P_1, waarvan de coördinaten x_1 en y_1 zijn, verbindt met het punt P_2, hetwelk de coëxisteerende phase aangeeft, en waarvan de coördinaten zijn x_2 en y_2. Laat verder dl de lengte zijn van het lijntje, waarvan de projecties zijn dx_1 en dy_1, dan ligt het punt $x_1 + dx_1, y_1 + dy_1$ tusschen de twee punten P_1 en P_2 in, en is dus gelegen in wat wij kunnen noemen het heterogene gebied. Bovenstaande vergelijking kan dan geschreven worden in den vorm:

$$v_{21}\frac{dp}{dl} = L\left\{\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^{\,2}}\left(\frac{dx_1}{dl}\right)^2 + 2\,\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1\partial y_1}\left(\frac{\partial x_1}{dl}\right)\left(\frac{dy_1}{dl}\right) + \frac{\partial^2\zeta}{\partial y_1^{\,2}}\left(\frac{dy_1}{dl}\right)^2\right\}.$$

Het tweede lid dezer vergelijking is voor de punten der connodale lijn positief, daar het ζ-oppervlak voor phasen die gerealiseerd kunnen worden, geheel boven het raakvlak ligt. Mocht nu het punt P_1 een vloeistofphase zijn, dan is v_{21} positief en zal dus ook $\frac{dp}{dl}$ positief zijn. Bij verhooging van druk verplaatst zich de vloeistoftak zoodanig, dat zij zich naar wat vroeger heterogeen gebied was heenbeweegt. Deze regel komt dus voor een ternair stelsel in de plaats van wat bij een binair stelsel door den regel van Konowalow, als die behoorlijk aangevuld is, geleerd wordt. Ligt het punt P_1 daarentegen op het dampblad, voor welke punten v_{21} negatief is, dan is $\frac{dp}{dl}$ negatief. Dit beteekent dat de damp-

tak der lijnen van gelijken druk zich bij *verlaging* van den druk verplaatst naar het heterogene gebied, en omgekeerd bij *verhooging* van den druk zich verplaatst in wat bij onveranderden druk tot het homogene gebied behoorde. Beide takken bewegen zich bij verandering van den druk zoodanig, dat de eene tak voor den ander wijkt, en dat zij elkander naloopen. Zoolang er nog geen sprake is van kritische verschijnselen, is er nog geen punt, waarvoor $v_{21} = 0$ is, en zijn er voor den gegeven regel nog geen uitzonderingen. Voor het geval er geen maximumdruk bestaat, bestaan de twee takken der projectie van de lijnen van gelijken druk uit twee krommen, die beide in dezelfde zijde van den rechthoekigen driehoek beginnen, en weder in eenzelfde zijde eindigen.

Voor elk punt van den eenen tak is er op den tweeden tak een geconjugeerd punt aanwezig. De lijnen welke zulk een paar geconjugeerde punten (coëxisteerende phasen) verbindt, zullen wij *koorden* noemen. Deze koorden beginnen met de richting van een der zijden van den rechthoekigen driehoek en eindigen met de richting der andere zijde. Mochten dit paar zijden de beide rechthoekszijden zijn, dan draait de koorde dus over een hoek van 90°. Tusschen de uiterste standen in is echter slechts bij uitzondering de richting der koorde naar den oorsprong gericht. Wij komen hierop later terug.

Is er een maximumdruk dan vormen in de nabijheid van de phase, waarvoor de druk maximum is, de takken der lijnen van gelijken druk gesloten krommen. Nemen wij den vloeistoftak, dan krimpt deze bij verhooging van druk samen, en volgens den hierboven afgeleiden regel beweegt zij zich naar den tak der dampphasen toe. Deze moet dus evenzeer een kring vormen om het punt van maximumdruk, en wel een kleineren kring. Bij de limiet is de kring der vloeistofphasen een ellips — ook de kring der dampphasen is een gesloten kromme, maar van andere afmetingen en andere richting en verhouding der assen, die bij de limiet echter met de vloeistofellips zal moeten samenvallen. In elk geval dus kunnen wij uit de ligging der vloeistoftakken met toenemenden druk, onmiddellijk besluiten tot den relatieven stand der dampdrukken.

(Wordt vervolgd).

Plantenkunde. De Heer Moll biedt, namens Mej. T. Tammes voor de Werken der Akademie eene verhandeling aan, getiteld: *„Die Periodicität morphologischer Erscheinungen bei den Pflanzen."* Deze wordt in handen gesteld van de Heeren Hugo de Vries en Moll om daarover verslag uit te brengen.

Physiologie. De Secretaris biedt, namens den Heer P. H. Eykman, voor de Werken eene verhandeling aan, getiteld: *„Das neue grafische System nebst einigen mathematischen Bemerkungen für die Kraniologie."* Deze wordt in handen gesteld van de Heeren Winkler en Koster om daarover verslag uit te brengen.

Voor de Boekerij worden aangeboden door den Heer Stokvis: 1°. „Zur Casuistik der autotoxischen enterogenen Cyanosen [Methaemoglobinaemia [?] et enteritis parasitaria." 2°. „Ueber Albuminurie mit Rücksicht auf die Lebensversicherung."

Na resumtie van het behandelde sluit de Voorzitter de Vergadering.

(12 Juni 1902).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 28 Juni 1902.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 112.

Verslag van de Heeren HUGO DE VRIES en MOLL over eene verhandeling van Mej. T. TAMMES, p 112.

W. REINDERS: „Het galvaniseh element en de phasenleer." (Aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM). p. 115.

W. H. JULIUS: „Een hypothese over den oorsprong der zonneprotuberanties," p. 126.

G. VAN ITERSON JR: „Ophoopingsproeven met denitrificeerende bacteriën." (Aangeboden door den Heer BEYERINCK), p. 135. (Met één plaat).

EUG. DUBOIS: „De geologische samenstelling en de wijze van ontstaan van den Hondsrug in Drenthe," (2e mededeeling). (Aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 150.

C. A. LOBRY DE BRUYN en W. ALBERDA VAN EKENSTEIN: „Formaldehyd (methyleen)-derivaten van suikers en glucosiden," p. 152.

J. W. DITO: „De kookpuntskromme voor het systeem hydrazine + water." (Aangeboden door den Heer LOBRY DE BRUYN), p. 155.

J. J. BLANKSMA: „De intramoleculaire verschuiving bij halogeenaeetaniliden en hare snelheid." (Aangeboden door den Heer LOBRY DE BRUYN), p. 159.

N. J. A. FRANCKEN: „Over eenige veranderingen die het waarnemen der leerlingen ondergaat tijdens hun verblijf aan de scholen voor middelbaar, voorbereidend hooger en voortgezet lager onderwijs." (Aangeboden door den Heer WINKLER), p. 164.

G. C. J. VOSMAER: „Over den vorm van sommige kiezel-spicula bij sponsen," p. 167.

J. H. BONNEMA: „Cambrische zwerfblokken van Hemelum in 't zuidwesten van Friesland." (Aangeboden door den Heer MOLL), p. 178.

E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN: „Over de periodiciteit met het jaargetijde in de gangen van het hoofduurwerk der Sterrenwacht te Leiden, Hohwü N°. 17," (2de gedeelte), p. 187. (Met één plaat).

S. HOOGEWERFF en W. A. VAN DORP: „Over het α-Phenylphtaalimide van M. KUHARA en M. FUKUI," p. 210.

A. H. SIRKS: „Over de voordeelen der metaaletsing door middel van den electrischen stroom." (Aangeboden door den Heer SCHROEDER VAN DER KOLK), p. 217. (Met één plaat).

J. D. VAN DER WAALS: „Ternaire stelsels" V, p. 224.

J. D. VAN DER WAALS JR.: „Statistische eleetro-meehanica," (2de gedeelte). (Aangeboden door den Heer VAN DER WAALS), p. 243.

L. H. SIERTSEMA: „Metingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk. II. Metingen met ehloormethyl." Aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES), p. 250. (Met één plaat).

J. E. VERSCHAFFELT: „Bijdrage tot de kennis van het ψ-vlak van VAN DER WAALS. VII. De toestandsvergelijking en het ψ-vlak in de onmiddellijke nabijheid van den kritischen toestand voor binaire mengsels met eene kleine hoeveelheid van een der bestanddeelen." (Aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES), p. 255. (Met één plaat).

Aanbieding door den Heer SCHOUTE van eene verhandeling van den Heer Dr. W. A. VERSLUYS: „Foeales des courbes planes et gauches," p. 269.

Aanbieding van Boekgeschenken enz., p. 269.

Errata, p. 270.

Het Proces-verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heeren KAMERLINGH ONNES, HOOGEWERFF en VAN DORP hebben bericht gezonden, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

Ingekomen zijn:

1°. Bericht van den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 6 Juni 1902, dat de benoemingen van den Heer Dr. W. EINTHOVEN te Leiden tot gewoon lid, en van de Heeren Dr. A. W. NIEUWENHUIS tijdelijk in Nederland en Dr. W. VAN BEMMELEN te Batavia tot Correspondenten door H. M. de Koningin zijn bekrachtigd.

2°. Schrijven van den Heer W. EINTHOVEN dd. 8 Juni 1902 waarin Z.Ed. dank betuigd voor zijne benoeming tot gewoon Lid.

3°. Schrijven van den Heer A. W. NIEUWENHUIS dd. 10 Juni 1902 waarin Z.Ed. dank betuigd voor zijne benoeming tot Correspondent.

De Heeren EINTHOVEN en NIEUWENHUIS worden door de Heeren HOFFMANN en WINKLER binnengeleid en door den Voorzitter verwelkomd.

4°. Schrijven van den Heer P. DROSTE, waarin namens Administrateuren van het P. W. Korthalsfonds bericht wordt dat de *f* 600.— tot bevordering der kruidkunde dit jaar weder tot beschikking van de Afdeeling wordt gesteld.

De Voorzitter verzoekt den botanischen Leden der Afdeeling in gemeenschappelijk overleg in de September-vergadering advies uit te brengen over de beste wijze, waarop deze som ter bevordering van de kruidkunde kan aangewend worden.

Plantenkunde. — De Heer MOLL brengt ook namens den Heer HUGO DE VRIES het volgende verslag uit over eene verhandeling van Mej. TINE TAMMES, getiteld: „*Die Periodicität morphologischer Erscheinungen bei den Pflanzen.*"

Onder de factoren, die de heen en weer schommelende variabiliteit in het plantenrijk veroorzaken, speelt de voeding een zeer belangrijke rol. Meer en meer blijkt, dat deze oorzaak van overwegend gewicht is, en dat vele der overige factoren ten minste grootendeels juist daardoor een invloed op de veranderlijkheid hebben, omdat zij rechtstreeks op de voeding inwerken.

In elke afzonderlijke plant, in iedere loot is de voeding aan wisselingen onderhevig. De ontplooiing der bladeren heeft een toenemende productie van organische stof ten gevolge, en doet dus den voedselstroom toenemen, terwijl aan het einde, met den ouderdom dierzelfde organen, deze bron langzamer en langzamer begint te vloeien. Men ziet dan ook jonge planten bij haren groei allengs aansterken, en evenzoo ziet men op bijna iedere loot, de intensiteit der levensverschijnselen aanvankelijk toe- en later weer afnemen.

Het is algemeen bekend, dat HARTING in de vorige eeuw de eerste geweest is, die op dit verschijnsel in wetenschappelijken zin opmerkzaam maakte, en die het in verband met de toenmaals bekende levensomstandigheden bestudeerde.

In de laatste jaren is echter de studie der veranderlijkheid meer op den voorgrond getreden, en nam dus de beteekenis der door HARTING beschreven periodiciteit niet onbelangrijk toe. Het werd meer en meer duidelijk, dat de variabiliteit, zoo zij niet uitsluitend statistisch en morphologisch onderzocht zou worden, in de eerste plaats in verband met de voedingsverschijnselen moest worden bestudeerd.

Deze beginselen vormen den grondslag voor het onderzoek van Mej. TAMMES. Het sluit zooveel mogelijk aan dat van HARTING aan, maar houdt uit den aard der zaak rekenschap met den tegenwoordigen toestand der wetenschap, met de nieuwere methoden en nieuwere eischen.

Het geheele werk bestaat in hoofdzaak uit drie gedeelten. Onder deze kan de normale periodiciteit in de eerste plaats genoemd worden. Aan eene loot verraadt zich deze in verschillende kenmerken, zooals de lengte der internodiën en de grootte der bladeren. Beide zijn aanvankelijk betrekkelijk klein, nemen dan regelmatig toe, tot zij een maximum bereiken, waarna zij weer afnemen. Het blijkt, dat dit verschijnsel zeer algemeen is, dat echter de maxima van deze beide perioden niet noodzakelijkerwijze, zelfs niet in den regel, samenvallen. En hetzelfde geldt van andere onderzochte kenmerken. Gevinde bladeren leverden een zeer geschikt materiaal. De afstanden tusschen de afzonderlijke bladschijven of bladparen vormen eene periode, evenzoo de lengte der blaadjes zelven. Voor deze gelden wederom dezelfde regels als bij de stengels.

De tweede groep van onderzoekingen is van experimenteelen aard en heeft ten doel na te gaan, hoe door een ingrijpen in de voedingsverschijnselen, de normale periodiciteit kan worden veranderd. Daartoe werden in de vroegste jeugd der organen enkele bladeren van den stengel, of enkele bladschijven van een gevind blad weggenomen. Doet men dit niet met eenige, maar met *alle* organen, zoo wordt de

groei van de as in hooge mate belemmerd, maar toch niet zóó of het gelukt, de periodiciteit der internodiën en der interfoliolen daaraan terug te vinden. Doet men het echter plaatselijk, zoo zijn ook de gevolgen locaal, en brengen zij storingen teweeg, die nauwkeurig worden nagegaan en beschreven. Uit tal van proeven blijkt, dat daarbij niet het verband gevonden wordt, dat men verwachten zou, als men van de heerschende morphologische beschouwingen en van de leer der bladvoeten of phyllopodiën van Delpino uitgaat. Want de invloed van elk blad beperkt zich niet tot het internodium aan welks top het geplaatst is, maar strekt zich niet zelden verder, ja zelfs ook opwaarts uit.

De derde groep der verschijnselen, die door de schrijfster bestudeerd zijn, wordt gevormd door de anomaliën of locale variatiën, dat zijn dus de afwijkingen, die op een zelfde plant niet in alle gelijknamige organen voorkomen. In den regel zijn deze zóó zeldzaam, dat een studie hunner verspreiding over het plantenlichaam niet wel mogelijk is. Mej. Tammes heeft echter een aantal gevallen bijeengebracht, waarin zij talrijker zijn, en waar dus de regelmaat hunner verspreiding kon worden aan het licht gebracht. Het bleek daarbij, dat hier eene periodiciteit heerscht, geheel overeenkomstig met de normale. Klemdraai bij *Lychnis* en *Dianthus*, viertallige klaverbladeren, drietallige kransen van *Lychnis* en de bekervormige bladeren van *Saxifraga crassifolia*, *Magnolia* en *Tilia* vormden het materiaal. Het belang dezer studiën ligt eenerzijds in de zeldzaamheid der gelegenheid ze uit te voeren, daar een zoo omvangrijk materiaal slechts onder zeer bijzondere omstandigheden te verkrijgen is. Andererzijds ligt de beteekenis in de toepassing van nauwkeurige methoden en in de gegeven uitvoerige beschrijvingen, die vooral dit gedeelte tot een blijvenden legger van belangrijke feiten maken.

De behandeling is door de vele tabellen, die uitteraard de vorm zijn, waarin de metingen en tellingen worden weêrgegeven, een zeer uitvoerige. Aan het slot van elke afdeeling vindt men echter de uitkomsten op korte en overzichtelijke wijze bijeengevoegd.

Op grond van deze overwegingen hebben wij de eer aan de Vergadering voor te stellen, de verhandeling van Mej. Tammes in de *Werken der Akademie* op te nemen.

HUGO DE VRIES
J. W. MOLL.

Amsterdam en *Groningen*, Juni 1902.

De conclusie van het Verslag goedgekeurd.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt namens Dr. W. REINDERS te Breda de volgende mededeeling aan, over: *„Het galvanisch element en de phasenleer"*.

NERNST [1]) en later BANCROFT [2]) hebben getracht het galvanisch element, bestaande uit eene combinatie van twee metalen, elk omgeven door een electrolyt, die met elkaar in leidende verbinding staan, in verband te brengen met de phasenleer. Beiden hebben daarbij echter niet genoeg in acht genomen de stelling: „Wanneer phase A in evenwicht is met B en met C, dan is ook B met C in evenwicht". Zij beschouwen nl. de vloeibare electrolyt, die met de metalen in aanraking is, als één homogene phase, terwijl het in werkelijkheid zijn twee phasen, niet met elkaar in evenwicht, en waarvan men juist het zich homogeen mengen op verschillende wijze zoo goed mogelijk tracht te voorkomen.

Het volgende is een nieuwe poging om het galvanisch element uit het oogpunt der phasenleer te beschouwen.

Gedacht wordt daarbij aan de elementen, die bestaan uit een combinatie van 2 metaalelectroden, elk omgeven door een electrolyt, die de kationen van deze metalen bevat en die direct of door middel van een derde electrolyt met elkaar in verbinding staan.

Tusschen de beide electroden en de omringende electrolyt kan evenwicht zijn en wanneer dat evenwicht bereikt is, dan heerscht aan hun grensvlak een zeker potentiaalverschil, dat de maat is voor den arbeid, noodig om een aequivalent-hoeveelheid metaal van de eene phase in de andere over te voeren.

Het is dus onjuist, om zooals BANCROFT doet, het potentiaalverschil te beschouwen als een onafhankelijk veranderlijke grootheid zooals p en t, als nog een evenwichtsvoorwaarde: „In addition to the ordinary conditions of equilibrium there is also the electromotive force."

De variabelen zouden dan zijn de n komponenten, temperatuur, druk en het potentiaalverschil en daarnit zou volgen, dat voor een invariant systeem noodig zijn $n + 3$ phasen.

Dit is niet het geval, want π is volkomen bepaald, wanneer bij gegeven temperatuur en druk in een systeem van n komponenten n phasen aanwezig zijn (b. v. door de formule van NERNST wanneer $n = 2$ of 3.)

Tusschen de beide electrolyten in het element is echter geen evenwicht. Zij zullen trachten zich homogeen te mengen, waardoor echter

---

[1]) Theor. Chem. 1e Aufl. p. 560, 3e Aufl. p. 660.

[2]) J. of phys. Ch. II 427 (1898).

de samenstelling veranderd wordt en dus het evenwicht met de electrode verbroken.

Van een werkelijk evenwicht in het geheele element kan dus geen sprake zijn, zoolang niet beide electroden met dezelfde electrolyt in evenwicht kunnen zijn en de $E.K. = 0$ wordt. Schijnbaar evenwicht is echter te bereiken door de diffusie van beide electrolyten zeer gering te maken.

Opgevat als een combinatie van twee systemen metaal-electrolyt, dient dus aan de bespreking van het evenwicht in het element die van het evenwicht in de afzonderlijke systemen vooraf te gaan.

Het evenwicht tusschen de metaalelectrode en de omringende electrolyt en de potentiaalsprong die aan het grensvlak van beiden optreedt.

A. *De electrode bestaat slechts uit een enkel metaal en de omringende electrolyt bevat ook slechts kationen van dat metaal.*

Wanneer de electrolyt is een gesmolten zout van dat metaal, dan heeft men een systeem van 2 komponenten in 2 phasen, dat bij gegeven temperatuur en druk volkomen bepaald is. Is de electrolyt een oplossing van dat metaalzout dan zijn er 3 kompouenten en moet dus nog de concentratie gegeven worden. De potentiaalsprong is bepaald door de formule van NERNST: $\pi = \frac{RT}{n} l \frac{P}{p}$, waarin $P =$ de electrolytische oplossingsdruk, $p =$ de osmotische druk van de metaalionen en $n =$ de waardigheid van het metaal.

B. *De electrolyt bestaat uit twee verschillende metaalzouten M_1Z en M_2Z en in de electrode kunnen de beide metalen van deze zouten aanwezig zijn.*

Wanneer men aanneemt, dat de electrolyt één homogene phase vormt, dan kan in de evenwichten van electrode en electrolyt volgende onderscheiding gemaakt worden.

I. *Tusschen de beide metalen bestaat bij de gegeven temperatuur geenerlei wisselwerking; zij vormen dus geen verbinding en ook geen vloeibare of vaste oplossing.*

Uitgaande van de electrolyt, die alleen het zout M_1Z bevat (gesmolten of in oplossing) is er een reeks van electrolyten met toenemend gehalte aan M_2Z, die alleen met M_1 in evenwicht kunnen zijn en een andere reeks, die, beginnend met M_2Z en daarna stijgend M_1Z-gehalte, alleen met M_2 in evenwicht zijn.

Waar deze twee reeksen elkaar ontmoeten heeft men dus een electrolyt, die zoowel met M_1 als met M_2 in evenwicht is. Is er

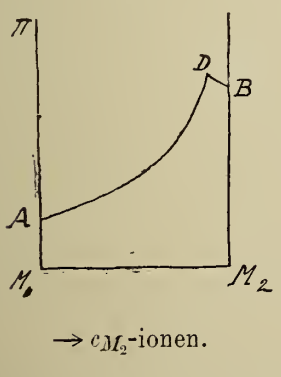
geen oplosmiddel, hebben wij dus te doen met een gesmolten zoutmengsel, dan is er maar één electrolyt, die aan dit evenwicht voldoet. Er zijn dan nl. 3 phasen: electrolyt, M_1 en M_2 en 3 komponenten M_1, M_2 en de zuurrest Z. Het evenwicht is dus bij gegeven t en p volkomen bepaald.

Is er echter nog een oplosmiddel, dus een vierde komponent, dan zijn er al naar de hoeveelheid van het oplosmiddel nog een reeks electrolyten, die aan de evenwichtsvoorwaarden voldoen.

Om de verandering in den potentiaalsprong na te gaan denke men zich in de electrolyt, die alleen M_1Z bevat, een deel der ionen M_1 vervangen door ionen M_2, maar zóó, dat de totaalconcentratie der ionen $M_1 + M_2$ konstant blijft. Dan zal de potentiaalsprong van M_1 tegen de electrolyt stijgen, want in de vergelijking $\pi_1 = \frac{RT}{n_1} l \frac{P_I}{p_1}$ wordt p_1 kleiner en π_1 dus grooter.

Hetzelfde geldt van π_2, den potentiaalsprong van metaal M_2 tegen een electrolyt, die alleen kationen M_2 bevat, wanneer een deel van deze ionen vervangen wordt door ionen M_1.

Fig. 1.



In fig. 1 zijn AD en BD de lijnen, die de verandering van π als functie van de verhouding der ionen M_1 en M_2 bij konstante totaalconcentratie der kationen grafisch voorstellen. Een punt van AD geeft dus de concentratie van de M_1- en M_2-ionen in een electrolyt, die met M_1 in evenwicht is en den potentiaalsprong aan het grensvlak van deze electrolyt en de electrode. BD hetzelfde voor M_2.

Beide lijnen zijn logarithmische krommen. AD nadert dus asymptotisch de ordinaat M_2B, tot ze in D door de lijn BD gesneden wordt.

In D is de electrolyt met beide metalen M_1 en M_2 in evenwicht. Links daarvan wordt M_1 door M_2, rechts daarvan M_2 door M_1 uitgescheiden. De evenwichtsvoorwaarde in D is $\pi_1 = \pi_2$

dus $$\frac{1}{n_1} log \frac{P_I}{p_1} = \frac{1}{n_2} log \frac{P_{II}}{p_2}$$

of $$\sqrt[n_1]{\frac{P_I}{p_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{P_{II}}{p_2}}$$

en voor gelijkwaardige metalen, dus $n_1 = n_2$ $P_I : P_{II} = p_1 \cdot p_2$.

In woorden: de verhouding der kationenconcentratie is bij dit evenwicht gelijk aan de verhouding der oplossingsdrukken der beide metalen.

Door het groote verschil in oplossingsdruk moet in de meeste gevallen p_1 zeer klein zijn en is derhalve de mogelijkheid, dat het 2e metaal naast de gemengde electrolyt bestaat, tot minimale concentraties van het 1e metaalzout beperkt, terwijl het 1e metaal bij ongeveer alle verhoudingen van beide zouten met de electrolyt in evenwicht zijn kan. Het punt D ligt dus sterk aan den kant van het minst edele metaal, valt bijna samen met B.

Een voorbeeld van dit evenwicht is door DANNEEL [1]) onderzocht nl. $2\,HI + 2\,Ag \rightleftarrows 2\,AgI + H_2$. De oplossing die zoowel met Ag als met H_2 onder 1 Atm. druk in evenwicht is, is verzadigd met AgI ($c = 0{,}567 \times 10^{-8}$) en 0,043 normaal aan HI.

II. *De beide metalen vormen een homogene vloeibare of vaste oplossing.*

Dit is het geval bij de vloeibare amalgamen en andere gesmolten metalen, bij Zn—Ag [2]), Sb—Sn [3]) en andere legeeringen.

Uitgaande van het eene zuivere metaal en een oplossing, die alleen het eerste metaalzout bevat, zal door toevoeging van een weinig van het tweede metaalzout ook iets van het tweede metaal worden afgescheiden en in het eerste opgelost tot de metaalphase weer in evenwicht is met de electrolyt.

Vereischte voor dit evenwicht is, dat $\pi_1 = \pi_2$ of voor verdunde oplossingen:

$$\frac{RT}{n_1} \log \frac{P_1}{p_1} = \frac{RT}{n_2} \log \frac{P_2}{p_2}$$

of ook

$$\sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{P_2}{p_1}}$$

waarin P_1 en P_2 zijn de partieele oplossingsdrukken der beide metalen in de homogene metaalphase. P_1 en P_2 zijn hier niet konstant, maar varieeren met de samenstelling van de electrode.

Deze formule is door NERNST [4]) afgeleid en door OGG [5]) aan het voorbeeld $Hg + AgNO_3 \rightleftarrows HgNO_3 + Ag$ getoetst.

De electrode bevat ook nu de beide metalen zooals het geval kan zijn bij niet-homogene menging (D in fig. 1). Het verschil is echter, dat de metalen daar 2 phasen vormden en hier maar eene. Er is dus een phase minder en het evenwicht heeft één variatie meer. Is de electrolyt een gesmolten zoutmengsel of een oplossing waarin de

---

[1]) Z. f. Phys. Ch. **33**, 415.

[2]) HEYCOCK en NEVILLE. J. Chem. Soc. 1897, 415.

[3]) HEYCOCK en NEVILLE. J. Chem. Soc. **330**, 387; VAN BIJLERT, Z. f. phys. Ch. **8**, 357 en REINDERS Z. f. anorg. Ch. **25**, 113.

[4]) Z. für phys. Ch. **22**, 539.

[5]) Z. für phys. Ch. **27**, 285.

totaalconcentratie der beide kationen konstant is, dan is bij konstante temperatuur en druk het systeem nog monovariant en kan de verhouding $\sqrt[n_1]{P_1} : \sqrt[n_2]{P_2}$ of $\sqrt[n_1]{p_1} : \sqrt[n_2]{p_2}$ nog gevarieerd worden. Is echter eenmaal de verhouding $\sqrt[n_1]{p_1} : \sqrt[n_2]{p_2}$, d. i. de samenstelling van de electrolyt gegeven, dan is ook $\sqrt[n_1]{P_1} : \sqrt[n_2]{P_2}$ d. i. de samenstelling van de metaalphase bepaald en daarmee π.

Er zijn dus bij iedere temperatuur een reeks van twee zulke coëxisteerende phasen mogelijk. De potentiaalsprong tusschen deze beide phasen verandert kontinu met hunne samenstelling. Om het algemeene beloop van deze π-lijn te vinden, moet eerst worden nagegaan hoe P_1 en P_2 van de samenstelling der electrode afhangen.

Wanneer in de metaalphase x atomen M_2 tegen $1-x$ atomen M_1 voorkomen en x klein is, dan zal men naar analogie met de dampspanningsvermindering in vloeibare mengsels, de verlaging van den oplossingsdruk evenredig aan het aantal opgeloste moleculen van het tweede metaal kunnen stellen. Als nu de oplossingsdruk van het zuivere metaal M_1 P_I genoemd wordt, dan is dus $P_1 = P_I(1-x)$.

Verder is voor kleine concentraties P_2 evenredig met de concentraties van het 2e metaal, zooals door de onderzoekingen van Meyer [1]), Richards en Lewis [2]) en Ogg [3]) reeds bewezen is. Dus $P_2 = Kx$.

De factor K is onbekend. Voor $x = 1$ wordt ze echter $= P_{II}$. Bij kleine waarden van x behoeft ze niet daaraan gelijk te zijn, want het is te verwachten dat ze sterk afhankelijk van den aard van het 1e metaal zal zijn.

De evenwichtsvoorwaarde wordt dan:

$$\sqrt[r_1]{\frac{P_I(1-x)}{p_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{Kx}{p_2}}$$

of

$$\frac{\sqrt[n_2]{p_2}}{\sqrt[n_1]{p_1}} = \frac{\sqrt[n_2]{Kx}}{\sqrt[n_1]{P_I(1-x)}}$$

en voor $n_1 = n_2$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{K}{P_I}\frac{x}{1-x}.$$

In woorden: De verhouding van de ionen in de electrolyt staat tot de verhouding van de atomen in het metaal als $K : P_I$.

Wanneer de verhouding $K : P_I$ zeer groot is, dan is $p_2 : p_1$ groot, ook bij kleine waarden van x, d.i. de electrolyt zal ook bij kleine

[1]) Z. f. phys. Ch. **7**, 477.
[2]) „ „ „ „ **28**, 1.
[3]) l. c.

concentratie van het minder edele metaal in de electroden bijna alleen kationen van dat metaal bevatten.

Men kan dus bij de berekening van den potentiaalsprong de koncentratie van deze ionen (p_2) als konstant beschouwen. $\pi = \frac{RT}{n_2} l \frac{Kx}{p_2}$ is dan een logarithmische functie van x en zal voor kleine waarden van x sterk stijgen met de verandering van x. $\left(\frac{d\pi}{dx} = \frac{RT}{n_2}\frac{1}{x}\right)$.

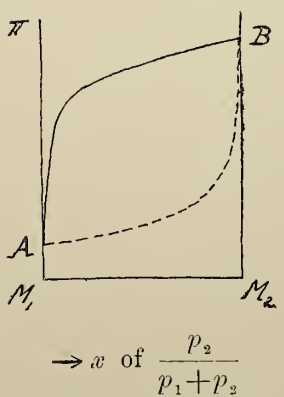
Stelt men deze functie grafisch voor, dan zal de kromme, beginnend bij den potentiaalsprong van het meer edele metaal, met een geringe afwijking van de π-as sterk naar boven loopen. Wordt x grooter, dan nadert K' de waarde P_1 om bij $x = 1$ gelijk aan P_1 te worden. De kromme buigt dus om en bereikt verder met geringe stijging de waarde van den potentiaalsprong M_2 tegen een oplossing van zuiver M_2Z.

Intusschen is reeds bij kleine x $\frac{p_2}{p_1+p_2}$, de ionenverhouding in de coëxisteerende electrolyt, van 0 op bijna 1 gestegen. De kromme, die π als functie van deze breuk voorstelt, loopt dus met geringe stijging naar de as van het minder edele metaal om deze daarna bijna asymptotisch te naderen.

Tot dezelfde conclusie komt men bij de discussie van de vergelijking $\pi = \frac{RT}{n_1} l \frac{P_1(1-x)}{p_1}$.

a. Wanneer de beide metalen in alle verhoudingen homogeen mengen, zullen de krommen dus tot algemeene gedaante hebben fig. 2. (De getrokken lijn stelt de metaalphase, de stippellijn de electrolyt voor.)

Fig. 2.



Punten van deze krommen, die op één horizontale lijn liggen, zijn coëxisteerende phasen. De ordinaten van deze punten de aan hun grensvlak heerschende potentiaalsprong.

Een maximum of minimum zal, ofschoon niet uitgesloten, zelden voorkomen, tenzij de beide komponenten een zeer gering verschil in oplossingsdruk vertoonen.

b. Zijn beide metalen niet in elke verhouding homogeen mengbaar, vertoont dus de mengingsreeks een onderbreking, dan zijn de beide metaalphasen, die met elkaar in evenwicht zijn, — de eindpunten dezer onderbreking — ook in evenwicht met eenzelfde electrolyt. De potentiaalsprong tegen deze electrolyt moet voor beide metaalphasen dezelfde zijn, want

ware dit niet zoo, dan zou een stroom kunnen ontstaan en het evenwicht verstoord worden.

Al naar dien de potentiaalsprong bij dit nonvariant evenwicht grooter is dan bij de zuivere metalen en hunne zoutoplossingen of

Fig. 3.

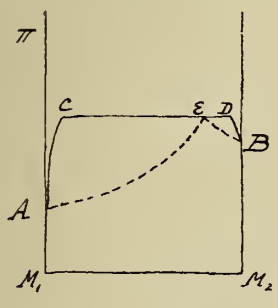
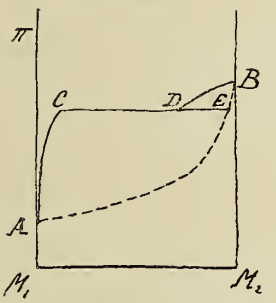


Fig. 4.



daar tusschen in ligt, krijgt men fig. 3 of fig. 4. C en D zijn de beide metaalphasen die met elkaar in evenwicht zijn. E is de coëxisteerende electrolyt.

Het geval van fig. 3 wordt identiek met dat van fig. 1 (pag. 3) als C en D met de beide π-assen links en rechts samenvallen, d.i. als de mengbaarheid der beide metalen $= 0$ is.

Een voorbeeld van 't geval van fig. 4 is het door mij [1]) onderzochte evenwicht tusschen gesmolten lood, zink en de gesmolten chloriden van deze twee metalen. Bij 515° is C=89% Pb, 11% Zn; D=97% Zn, 3% Pb; E = 99,9% $ZnCl_2$, 0,1% $PbCl_2$ en als $\pi_A = 0$ gesteld wordt, dan is $\pi_{CED} = 0{,}277$ Volt en $\pi_B = 0{,}283$ Volt.

Een tweede voorbeeld vormen de Cd-amalgamen, welke door JAEGER [2]) en BIJL [3]) onderzocht zijn. Verder zijn te noemen de reeds vermelde onderzoekingen over de verdunde amalgamen van MEYER en RICHARDS en LEWIS, die van LINDECK [4]) en die van HERSCHKOWITSCH [5]). Laatstgenoemde vond het geval fig. 4 bij Cd—Sn, Cd—Pb, Zn—Sn, Zn—Bi, Cu—Ag.

In al deze gevallen is de concentratie van het meest edele metaal in de electrolyt zeer gering; de kromme AEB valt voor een groot deel bijna samen met M_2B.

III. *De beide metalen vormen een verbinding.*

Is de verbinding in zuiveren toestand aanwezig, dan zijn er slechts

[1]) Z. f. anorg. Ch. **25** 126.
[2]) Wied. Ann. **65** 106.
[3]) Academisch proefschrift, Amsterdam 1901.
[4]) Wied. Ann. **35** 311.
[5]) Z. f. phys. Ch. **27** 123.

2 phasen en minstens 3 komponenten. Ook zonder oplosmiddel is het systeem bij konstante temperatuur en druk nog monovariant. Er bestaan dus evenals in 't geval I, als een der zuivere metalen de electrode vormt, een reeks oplossingen met wisselende verhouding der zouten M_1Z en M_2Z, die met deze verbinding in evenwicht kunnen zijn. De grens van deze reeks wordt bereikt als de oplossingen ook nog met een 2e metaalphase (een der zuivere komponenten, een vloeibare of vaste oplossing of een 2e verbinding) in evenwicht zijn.

Om de formule van NERNST ter berekening van den potentiaalsprong te gebruiken moet men aannemen, dat de electrode ionen vormt van dezelfde samenstelling als de verbinding, dus b. v. Au Al_2, Zn_2 Ag, enz. en de concentratie van deze ionen in de formule substitueeren. De oplossingsdruk is dan voor deze verbinding als voor ieder zuiver metaal een bepaalde konstante

dus $$\pi = \frac{RT}{n_{1,2}} l \frac{P_{1,2}}{p_{1,2}}.$$

Wanneer nu de formule der verbinding is $M_1^a M_2^b$, dan zullen naast ionen $M_1^a M_2^b$ door dissociatie ook ionen M_1 en M_2 voorkomen en bestaat er tusschen deze een evenwicht uitgedrukt door de vergelijking:

$$p_1^a p_2^b = K p_{1,2}.$$

Wanneer de totaalconcentratie der ionen konstant blijft, dan kan men voor p_2 substitueeren $k-p$, en wordt de vergelijking

$$p_1^a (k-p_1)^b = K p_{1,2}.$$

De maximumwaarde van $p_{1,2}$ wordt bereikt als het 1e differentiaalquotient naar $p_1 = 0$ is dus als

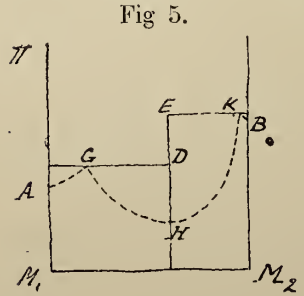
$$a p_1^{a-1} (k-p_1)^b - b p_1^a (k-p_1)^{b-1} = 0$$

of $$a (k-p_1) = b p_1$$

dus als $$p_1 : p_2 = a : b.$$

$p_{1,2}$ bereikt dus een maximum en dus π een minimum als de verhouding der ionen M_1 en M_2 in de electrolyt gelijk is aan die der metalen in de verbinding.

Fig 5.



a. Kan de verbinding in evenwicht zijn met een electrolyt waarin de kationenverhouding dezelfde is als die der metalen in de verbinding en zijn naast de verbinding alleen de beide metalen in zuiveren toestand bestaanbaar, dan zal de π-kromme het beloop hebben als in fig. 5.

Punten op de lijn AG geven de samenstellingen van electrolytoplossingen in even-

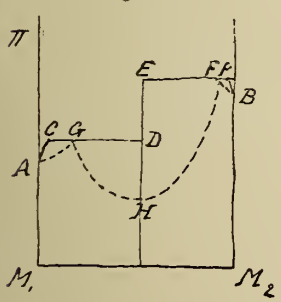
wicht met zuiver M_1 en de daarbij behoorende potentiaalsprongen. Met de electrolyt G is zoowel M_1 als de verbinding in evenwicht. Zoolang beide metaalphasen aanwezig zijn blijft de potentiaalsprong konstant. Is M_1 geheel verdwenen, zoodat de electrode uit de zuivere verbinding bestaat (samenstelling $= D$) dan kan de electrolyt varieeren van G tot K, terwijl de potentiaalsprong eerst daalt tot H en daarna weer stijgt tot K. In K is weer een nonvariant evenwicht tusschen de verbinding, zuiver M_2 en electrolyt K en blijft, zoolang deze 3 phasen er zijn, de potentiaalsprong konstant. Eerst als de verbinding verdwenen is, daalt ze tot B, terwijl de electrolyt verandert van K tot zuiver M_2Z.

Uit een electrolyt van een samenstelling tusschen G en K wordt zoowel door M_1 als door M_2 de verbinding M_1M_2 neergeslagen.

Door de geringe stijging der lijn AG, zal het eerste wel zelden voorkomen, omdat dan de lijn GHK kans loopt niet weer door AG gesneden te worden en dit geval overgaat in dat van b (zie beneden).

H kan hooger en lager liggen dan A.

Fig. 6.



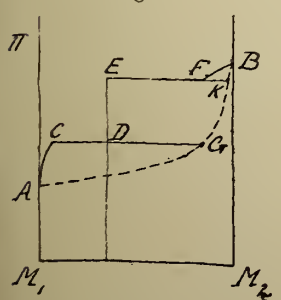
Zijn naast de verbinding nog twee vaste oplossingen mogelijk (M_1 waarin een weinig M_2 en M_2 waarin wat M_1 is opgelost) dan krijgt de π-kromme het beloop van fig. 6, die daarin verschilt van fig. 5, dat naast de electrolyten A tot G niet zuiver M_1 aanwezig is, maar een electrode van wisselende samenstelling, voorgesteld door de lijn AC en naast electrolyten B tot K metaalphasen van B tot F.

De lijn BF kan zoowel stijgen als dalen.

Een voorbeeld van dit geval is waarschijnlijk het systeem Hg,Ag,NO_3^- dat voor verdunde oplossingen van Ag in Hg door Ogg (l.c.) is onderzocht.

b. Kan de verbinding niet bestaan naast een electrolyt waarin de kationenverhouding dezelfde is als die der atomen in de verbinding en beschouwen wij daarvan het geval, dat naast de verbinding nog 2 vaste oplossingen mogelijk zijn, dan krijgt men de fig. 7.

Fig. 7.



Metaalphasen van A tot C zijn in evenwicht met electrolyten van A tot G. Van C tot D bestaat de electrode uit een mengsel van de beide phasen C (een oplossing van M_2 in M_1) en D (de verbinding). De potentiaalsprong is konstant.

Daar dus de verbinding niet in evenwicht is met een electrolyt waarin dezelfde ionenverhouding als in de verbinding, zal ze met zulk een electrolyt in aanraking komend, daarin oplossen onder afscheiding van M_1 en streven naar het evenwicht G, D, C. Is D vóór dien tijd totaal opgelost dan blijft over een metaalphase op de lijn AC en een electrolyt van de lijn AG.

Van D tot E is de zuivere verbinding in evenwicht met een electrolyt van wisselende samenstelling, gelegen op de lijn GK. De potentiaalspanning stijgt. Met de electrolyt K is in evenwicht de metaalphase F en de verbinding E. De potentiaalsprong is, zoolang deze drie er zijn, konstant. Bereikt echter de electrode een samenstelling rechts van F, dan is de verbinding verdwenen en is er evenwicht van de metaalphasen F tot B met de electrolyten K tot B. π stijgt of daalt (als in fig. 3).

Hier is evenals bij II te verwachten, dat de lijn $AGKB$ voor een groot deel dicht langs de π-as voor M_2 zal loopen, dat dus in G en K de concentratie aan M_1 ionen zeer gering zal wezen.

Voor 't geval dat er geen vaste mengsels der beide metalen mogelijk zijn, vallen AC en BF samen met de π-as. F ligt dan hooger dan B.

Zijn er meer dan een verbinding, dan herhaalt zich bij iedere verbinding de plotselinge potentiaalsverandering DE. Herschkowitsch (l. c.) heeft deze plotselinge stijgingen geconstateerd bij Zn_2Cu, Zn_4Ag, $ZnSb_2$, Cu_3Sn, Ag_4Sn en besluit daaruit op het bestaan van deze verbindingen.

Met dergelijke conclusies uit het gemeten potentiaalverschil tot de samenstelling der legeering moet men echter voorzichtig zijn. Want een legeering, door samensmelten der beide bestanddeelen en daarna vlug afkoelen verkregen, is een slecht gedefinieerde stof en bevat dikwijls meer dan 2 phasen, die volstrekt niet in evenwicht zijn. Wanneer zij dan met een electrolyt bestaande uit een zout van het minst edele metaal in aanraking komen, dan zullen de onbestendige verbindingen in de legeering in de meer stabiele omgezet kunnen worden en deze reactie, die door een in de legeering kort gesloten stroom: instabiele verbinding | electrolyt | stabiele verbinding tot stand komt, duurt zoo lang tot slechts de twee phasen, die werkelijk in evenwicht zijn kunnen, over blijven. Gedurende dien tijd behoeft de gemeten $E.K.$ niet konstant te zijn.

De konstante elementen.

Zooals reeds op pag. 1 gezegd, is er tusschen de twee electrolyten in een element geen evenwicht. Zij trachten zich door diffusie homogeen te mengen. Nu is echter de potentiaalsprong aan de grens van

twee electrolyten gewoonlijk zeer gering en zij zal, wanneer de diffusie weinig is, maar zeer geringe wijziging ondergaan. Daar verder de electromotorische kracht van een element de som is van de potentiaalverschillen die aan de grens der beide electrolyten en aan de grenzen van electrolyt en electrode optreden, kan men, door die diffusie zoo gering mogelijk te maken, een schijnbaar evenwicht bereiken en daarmee een konstante $E.K.$

Daarvoor is echter noodig dat er evenwicht heerscht tusschen de electroden en hun electrolyt. Maar verder mag in een konstant element dat evenwicht niet gewijzigd worden, wanneer de stroom gesloten wordt en ten gevolge daarvan een omzetting tusschen de phasen plaats heeft. Het systeem moet bij konstante t en p invariant zijn.

Bestaat de electrode uit een enkel metaal, dan moet de concentratie van de metaalionen in de electrolyt konstant gehouden worden, waartoe, in 't geval de electrolyt een oplossing van het metaalzout is, de aanwezigheid van dit zout in een derde phase van konstante samenstelling, b. v. een vast hydraat vereischt wordt. Deze voorwaarden zijn vervuld in den oorspronkelijken vorm van het Clark-element, waar aan den eenen kant Zn met een verzadigde oplossing van $ZnSO_4 . 7$ aq. aanwezig is en aan den anderen kant Hg met een oplossing die verzadigd is met $Hg_2 SO_4$.

Bestaat de electrode uit twee metalen, die slechts één phase vormen (vloeibare oplossing, vaste oplossing of verbinding), dan brengt de stroom noodzakelijk een verandering in het evenwicht, want de verhouding der metalen in de electrolyt is in 't algemeen een andere dan in de electrode en bij de omzetting zal ten minste een van beide phasen veranderd worden. Het evenwicht kan eerst invariant worden, wanneer een tweede metaalphase optreedt.

Is er geen oplosmiddel, bestaat de electrolyt dus uit een mengsel van de twee gesmolten metaalzouten, dan is haar samenstelling door het samenzijn van 3 phasen der 3 komponenten (M_1, M_2 en gemeenschappelijke zuurrest) volkomen bepaald. Is er echter als 4e komponent nog een oplosmiddel, dan moet ook nog een 4e phase, b. v. de krystallen van een van beide zouten, aanwezig zijn, om het evenwicht nonvariant te maken. De keuze tusschen beide zouten is niet willekeurig, maar wordt bepaald door de vereischte verhouding der kationenconcentraties en de oplosbaarheid van de beide zouten.

Verder volgt hiernit, dat bij het doorgaan van den stroom alleen dat metaal welks zout in een tweede konstante phase aanwezig is, op kan lossen of zich op de electrode (die uit een mengsel der beide metaalphasen bestaat) af kan zetten. De verhouding der hoeveelheid van beide metaalphasen moet hiernaar gewijzigd worden.

Een voorbeeld uit de meest gebruikelijke normaalelementen is het Westonelement, waarin de Cd-electrode bestaat uit het mengsel van een vloeibare phase (Hg met 5 % Cd) en een vaste (Hg met 14 % Cd) [1]) terwijl de omringende electrolyt is een oplossing van $CdSO_4$ en sporen Hg_2SO_4, verzadigd met $CdSO_4 \frac{8}{3} H_2O$.

Ook het Clark-element, waarin een zink-amalgaam van 10—15% Zn gebruikt wordt, is klaarblijkelijk een dergelijke combinatie.

Natuurkunde. — De Heer JULIUS doet de volgende mededeeling:
„Een hypothese over den oorsprong der zonneprotuberanties".

De invoering van het beginsel der anomale dispersie ter verklaring van zonneverschijnselen maakt het mogelijk, zich van den physischen toestand der zon eene voorstelling te vormen, uit welke als noodzakelijke gevolgen o. a. een groot aantal eigenaardigheden van protuberanties voortvloeien, die tot nu toe uit andere physische wetten niet op bevredigende wijze af te leiden waren. Dit wensch ik in de volgende bladzijden aan te toonen.

In mijne mededeeling van 24 Febr. 1900 sprak ik de volgende hypothese uit aangaande het gedeelte der zonneatmosfeer dat gelegen is buiten hetgeen men noemt de fotosfeer [2]).

„De verschillende elementen, tot wier aanwezigheid in die atmosfeer de spectraalwaarnemingen hebben doen besluiten, komen daarin veel wijder verbreid voor dan men op grond van den vorm der lichtverschijnselen geneigd was te meenen; zij kunnen tot op groote afstanden buiten de fotosfeer overal voorhanden zijn en toch slechts *gezien* worden op enkele plaatsen; hun eigenstraling draagt (misschien met enkele uitzonderingen) betrekkelijk weinig tot hun zichtbaarheid bij; de afstanden, op welke men het kenmerkende licht dier stoffen buiten den rand der zonneschijf meent te zien, worden hoofdzakelijk bepaald door haar plaatselijke dichtheidsverschillen in verband met haar vermogen om anomale dispersie te veroorzaken".

Hoe men zich den toestand binnen de fotosfeer zou moeten denken, werd hier dus buiten beschouwing gelaten. Onze hypothese over den oorsprong van het chromosfeerlicht was onafhankelijk gehouden van bijzondere opvattingen aangaande het wezen der fotosfeer. Slechts waar het beginsel der anomale dispersie ook werd toegepast om een verklaring te geven van de spectraalverschijnselen die men heeft

[1]) Bijl. l. c.

[2]) Verslagen der Afd. Natuurk. VIII p. 520.

waargenomen bij zonnevlekken, moesten wij de voorstelling van A. SCHMIDT [1]) te hulp roepen, volgens welke de schijnbare oppervlakte der fotosfeer niet als de grens van een lichaam moet worden opgevat, maar als een „kritische sfeer", gedefinieerd door de eigenschap, dat haar straal gelijk is aan den kromtestraal van horizontale lichtstralen, door een punt harer oppervlakte gaande.

Thans echter willen wij, bij de verdere uitwerking onzer beschouwingen over het wezen der protuberanties, ook als uitgangspunt nemen de eerste der drie Stellingen, waarin SCHMIDT de hoofdpunten zijner theorie samenvat. Wij denken ons derhalve de zon als eene onbegrensde gasmassa, wier dichtheid en lichtgevend vermogen (plaatselijke onregelmatigheden natuurlijk daargelaten) geleidelijk uit het midden naar buiten toe afnemen.

Maar onze voorstelling van de eigenschappen en de samenstelling dezer gasmassa kan in zeker opzicht eenvoudiger worden dan het geval zou zijn, wanneer wij de theorie van SCHMIDT in haar geheel aanvaardden. Immers SCHMIDT verklaart niet alleen den rand der fotosfeer als een product van regelmatige straalbreking, doch tevens de protuberanties als werkingen van straalbreking in „Schlieren" [2]); maar om rekenschap te geven van het feit dat het licht van deze en van de chromosfeer niet wit is, doch een lijnenspectrum vertoont van wisselend niveau, denkt hij zich de sterk stralende gasmassa in hare buitenste deelen zoodanig samengesteld, dat aldaar bijna uitsluitend het waterstof-, calcium-, heliumlicht wordt uitgezonden, terwijl de straling van natrium-, magnesium-, titanium-, ijzerprotuberanties uit diepere lagen afkomstig zou zijn, enz. [3]). Ons veroorlooft daarentegen de invoering der anomale dispersie aan te nemen, dat door de geheele gasmassa, zoowel binnen als buiten de kritische sfeer, de verschillende stoffen innig met elkander gemengd voorkomen (al zal natuurlijk het gehalte aan soortelijk zwaardere stoffen toe nemen met de diepte). Overal toch waar in het gasmengsel dichtheidverschillen bestaan, door stroomingen, wervels, enz., is de voorwaarde gegeven voor onregelmatige straalkromming, en het is duidelijk dat vooral die stoffen uit het mengsel,

---

[1]) A. SCHMIDT, Die Strahlenbrechung auf der Sonne. Ein geometrischer Beitrag zur Sonnenphysik. Stuttgart 1891.

[2]) A. SCHMIDT, Erklärung der Sonnenprotuberanzen als Wirkungen der Refraction in einer hochverdünnten Atmosphäre der Sonne. SIRIUS XXIII S. 97—109, Mai 1895.

[3]) Hiervan een opstel in de Physik. Zeitschr. 3. S. 259—261: „Ueber die Doppellinien im Spectrum der Chromosphäre" blijft SCHMIDT aan deze voorstelling vasthouden, ook nadat de mogelijkheid om het chromosfeerlicht uit anomale dispersie te verklaren door hem overwogen is.

welke bepaalde soorten van het doorgelaten licht buitengewoon sterk uiteenspreiden, ver buiten de zonneschijf hun aanwezigheid kunnen openbaren, terwijl andere, hoewel evenzeer aldaar voorhanden, onzichtbaar blijven. Zoo is er dus een zuiver optische verklaring te geven van het feit, dat men de verschillende zonnegassen van elkander gescheiden *ziet*, ook al neemt men aan dat zij ongescheiden *zijn*.

En deze laatste onderstelling is toch zeer zeker de meest eenvoudige; zij is zelfs een noodzakelijk gevolg van het grondidenkbeeld dat de zon als een roteerende, warmte uitstralende gasmassa kan worden beschouwd, want in een dergelijk lichaam moet eene voortdurende menging van de bestanddeelen plaats vinden.

Enkele maanden geleden is door R. Emden [1]) het hoofdkarakter beschreven van den bewegingstoestand binnen een gasvormig gedachte zon. Emden heeft namelijk op de zon dezelfde mathematische ontwikkelingen toegepast, die door von Helmholtz waren opgesteld om den aard der bewegingen te onderzoeken, welke onder den gezamenlijken invloed van de zonnewarmte en de aswenteling in onzen aardschen dampkring moeten ontstaan [2]). Wel is waar onderstelt Emden, dat de gasvormige zonnemassa door eene oppervlakte begrensd wordt, en plaatst hij zich dus, wat dit betreft, op het standpunt der vrij algemeen heerschende denkbeelden omtrent dit hemellichaam; maar zijne wiskundige beschouwingen zijn geheel onafhankelijk van het bestaan eener grens, en gelden dus evenzeer voor een zon zooals wij ons die hier hebben voorgesteld.

De buitenste deelen der gasmassa zullen het snelst door uitstraling afkoelen; zij dalen en worden vervangen door opstijgende, warmere gassen, zoodat, als de zon niet wentelde, er slechts radiale stroomingen te verwachten zouden zijn. Maar de aswenteling brengt hierin groote verandering; van nederdalende massa's zal de hoeksnelheid toenemen, van opstijgende afnemen; wij verkrijgen nevens elkander gaslagen van verschillende dichtheden, die met ongelijke snelheden roteeren.

Zooals von Helmholtz heeft aangetoond, kunnen dergelijke gaslagen gedurende zekeren tijd onmiddellijk nevens elkander blijven voortstroomen, scherp gescheiden door een zoogenaamd discontinuïteitsvlak (een vlak dus, bij het passeeren waarvan de snelheid en de dichtheid met een sprong veranderen); maar dit laatste komt door wrijving langzamerhand in golving; de golven schrijden voorwaarts met de snelstbewegende laag, slaan over, vormen wervels, en zoo ontstaat dan tusschen de beide gaslagen door menging een nieuwe

---

[1]) R. Emden, Beiträge zur Sonnentheorie. Ann. d. Phys. [4] 7, p. 176—197.

[2]) H. von Helmholtz, Gesammelte Abhandlungen I, p. 146, III p. 287—355.

laag, wier eigenschappen in 't algemeen het midden houden tusschen de overeenkomstige eigenschappen der oorspronkelijke lagen.

Het is mogelijk, uit de voorwaarden van het vraagstuk de ligging der discontinuïteitsvlakken af te leiden. Door von Helmholtz is dit gedaan voor de luchtstroomingen in onzen dampkring; Emden deed het voor de roteerende lagen der zon. Hij komt tot de slotsom, dat bij deze de discontinuïteitsvlakken een gedaante moeten bezitten die doet denken aan omwentelingshyperboloïden, volgens het onderstaande schema [1]). Binnen een ringvormige laag der zonnemassa, begrepen

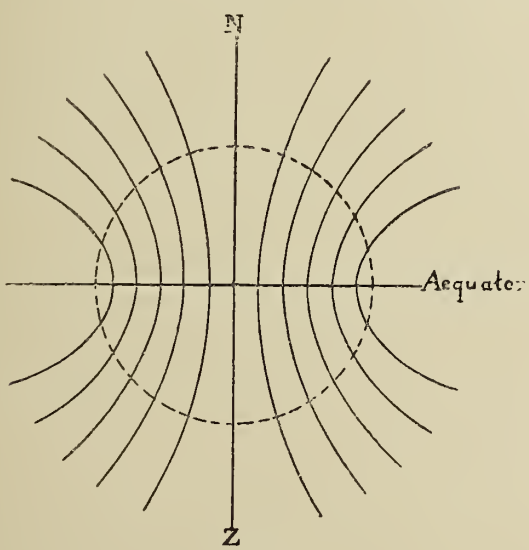


Fig. I.

tusschen twee opeenvolgende discontinuïteitsoppervlakken zijn het rotatiemoment der massaeenheid ($\Omega = \omega r^2$) en de zoogenaamde potentiëele temperatuur θ beide constant; doch bij een volgende laag, verder van de as der zon gelegen, behoort een grootere waarde van Ω en een kleinere van θ. Binnen iedere laag bestaat een snelheidspotentiaal, doch aan de scheidingsvlakken verandert de lineaire snelheid sprongsgewijs, terwijl dat snelheidsverschil op eenzelfde scheidingsvlak grooter wordt naarmate men de as nadert.

De golven, die zich in de scheidingsvlakken ontwikkelen, zullen voortschrijden in de richting der aswenteling, en wanneer zij, steiler en steiler geworden, eindelijk overslaan, vormen zij wervels wier

[1]) Emden teekent de doorsneden der discontinuïteitsvlakken alleen binnen den cirkel, die bij hem de oppervlakte van de zon vertegenwoordigt. Ik heb dien cirkel gestippeld, daarmee aanduidende dat de begrenzing slechts schijnbaar is, en trok dus ook de doorsneden der discontinuïteitsvlakken naar buiten door.

aslijnen overal loodrecht staan op de bewegingsrichting der golven en dus samenvallen met de beschrijvende lijnen der discontinuïteitsoppervlakken. De kromme lijnen in onze figuur geven derhalve tevens een beeld van de ligging der wervelassen. Uit de theorie volgt nog, zooals wij reeds opmerkten, dat de snelheidssprong aan een bepaald discontinuïteitsvlak aanzienlijker is op kleineren dan op grooteren afstand van de as; daarom moet in het algemeen de overgang van een golf in een wervel op dieper gelegen plaatsen aanvangen en zich eerst later vertoonen in de meer naar buiten gelegen deelen der zon.

Verder is het duidelijk dat, waar elke werveling leidt tot vermenging der naburige deelen van twee lagen en tot de vorming van twee nieuwe discontinuïteitsvlakken, er nimmer een volledig discontinuïteitsoppervlak in de gedaante zooals het schema die geeft, aanwezig zal kunnen zijn. Overal zal men stukken van discontinuïteitsvlakken aantreffen; slechts hun hoofdkarakter en de gemiddelde richting der wervelassen blijven beantwoorden aan het schema. En hoewel er voortdurend vermenging plaats heeft met vereffening van snelheidsverschillen, blijft toch de bewegingstoestand ten naaste bij stationnair; want binnen iedere, tijdelijk tusschen twee discontinuïteitsvlakken besloten, laag voeren de convectiestroomen afgekoelde stof naar binnen en warmere stof naar buiten, waardoor de verschillen in rotatiesnelheid weer worden hersteld.

Waar wij nu genoodzaakt zijn, zulk een onafgebroken mengingsproces in de zon aan te nemen, springt zeer duidelijk het voordeel in het oog van eene verklaring der chromosfeer en der protuberanties, die berust op de anomale dispersie van het fotosfeerlicht. Elke andere mij bekende verklaring moet uitgaan van het moeilijk door te voeren denkbeeld, dat de verschillende chromosfeergassen veelal in groote massa's van elkander gescheiden voorkomen.

Emden slaagt erin, vele eigenschappen der zonnevlekken af te leiden uit de onderstelling, dat deze vlekken de plaatsen aanwijzen, waar groote wervels de oppervlakte der zon bereiken. Het schijnt mij toe, dat de beschouwingen van Emden omtrent zonnevlekken nog zeer in aannemelijkheid zouden winnen, indien van het bestaan eener werkelijke zonneoppervlakte werd afgezien en wanneer rekening gehouden werd met de normale en de anomale straalbreking (liever straalbuiging) in deze wervels. Maar hierop wensch ik bij eene andere gelegenheid terug te komen.

Thans willen wij onze aandacht bepalen bij die gedeelten der wervels, welke zich voor ons oog projecteeren buiten den rand der zonneschijf, en wij stellen de hypothese, dat de geheele chromosfeer met al hare protuberanties niets anders is dan

dit stelsel van golven en wervels, tot op kleineren of grooteren afstand van den zonsrand zichtbaar geworden door anomale dispersie van het fotosfeerlicht.

(Misschien toont de structuur der corona, met hare poolpluimen, spitsbogen, enz., ons iets omtrent den loop der discontinuïteitsvlakken op zeer groote afstanden buiten de kritische sfeer; dit punt zij hier echter slechts terloops aangeduid).

De chromosfeer schrijven wij dus toe aan de kleinere wervels, aan het voortdurend zich oprollen der discontinuïteitsvlakken; in de protuberanties zien wij de wervelingen, waarin de zeldzamere zeer groote golven der zonnezee zich oplossen.

Aanstonds volgt uit die voorstelling de eigenaardige structuur der chromosfeer, welke doet denken aan een grasveld, in vertikale doorsnede gezien. Maar ook de protuberanties vertoonen volgens Fényi [1]) bijna altijd een samenstel van streepen, banden, draden. Deze geven dus volgens onze hypothese ongeveer den loop der wervelassen aan. In het geheele gebied, waar juist een golf is overgeslagen, zal natuurlijk de dichtheid op zeer onregelmatige wijze varieeren; men kan dus in het spectrum van die plaats zoowel het licht aan den rooden als dat aan den violetten kant van de absorptielijnen verwachten, d. w. z. de chromosfeerlijnen moeten dubbel zijn [2]).

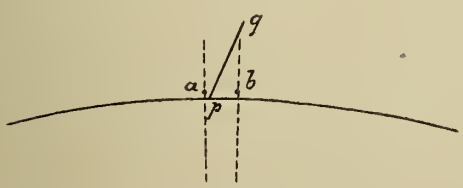


Fig. 2.

In het algemeen is langs de as van een wervel de dichtheid het geringst; zij neemt toe in een richting loodrecht op die as. Staat nu een wervel schuin op den schijnbaren zonsrand, zooals in Fig. 2, waar pq de wervelas voorstelt, dan moet het licht, komende van de plaats a, anders zijn dan het licht, komende van b. Immers, volgt men in a den voerstraal der zon naar buiten, dan komt men aanvankelijk in steeds dichtere lagen, terwijl men, uit b opstijgende, steeds ijlere lagen aantreft. In het spectrum van a zullen derhalve de naar het violet gekeerde componenten der dubbellijnen sterk op den voorgrond treden, in het spectrum van b daarentegen de naar het rood gekeerde. Staat de spleet tangentieel, over de punten a en b, dan ziet men de beide gevallen gelijktijdig. En fungeert tijdens een totale eclips de chromosfeersikkel zelve als spleet (zooals bij gebruik van de prismacamera geschiedt), dan zal men een dergelijk verschijnsel op tal van plaatsen in de

[1]) J. Fényi S. J., Protuberanzen, beobachtet in den Jahren 1888, 1889 und 1890 am Haynald—Observatorium, p. 5. (Kalocsa, 1902).

[2]) Verslagen Natuurk. Afd. Dl. X p. 178.

sikkels van het spectrum kunnen aantreffen. Op de platen, door onze Nederlandsche expeditie den 18^{den} Mei 1901 in Sumatra verkregen, zijn vele voorbeelden ervan te zien.

Zeer sterk werd het verschijnsel somtijds waargenomen bij groote protuberanties. Zoo komt bijvoorbeeld in het aangehaalde belangrijke werk van Fényi op p. 121 in de beschrijving eener zorgvuldig waargenomen protuberantie het volgende voor:

. . . . „Im unteren Teile zeigte die Protuberanz am Anfange ihrer Entwickelung eine grosse Störung in der H_α Linie. Bei engem (tangentiell gestelltem) Spalte reichten 2 Spitzkegel über denselben hinaus, der eine, grössere erstreckte sich gegen rot, der andere kleine gegen blau und stand etwas südlicher. Die Grösse des ersteren betrug 9″ im Gesichtsfelde; auf Grund einer neuen Bestimmung der thatsächlichen Dispersion des Spektroskops ergibt sich daraus für diese Stelle der Protuberanz eine Bewegung *von* uns mit der Geschwindigkeit von 240,4 Klm. in der Secunde. Die Verschiebung gegen blau betrug nach dem Augenmaasse etwa die Hälfte der ersteren gegen rot.

Die entgegengesetzten Bewegungen neben einander und die Kegelförmige Form des veränderten Lichtes würden unschwer die Deutung auf eine Wirbelbewegung am Grunde der Protuberanz gestatten. Aus der Ungleichheit der Kegel würde ein Vorschreiten des Wirbels *von* uns mit der Geschwindigkeit von 180 Klm. sich ergeben. Die Beobachtung steht auch nicht allein da; eine ähnliche Erscheinung wurde von Young am 3. Aug. 1872 (The Sun, p. 210) eine andere von Thollon in Nizza (C. R. XC p. 87, XCI p. 487) beobachtet; ähnliches wurde auch von mir bei anderen Gelegenheiten beobachtet."

Terwijl Fényi dus het licht naast de waterstoflijn verklaart volgens het principe van Doppler, komt hij tot het raadselachtige besluit, dat de wervelende waterstofmassa zich met een snelheid van 180 klm. per secunde van hem verwijdert. De nog veel grootere moeilijkheid, dat hij die snelheid voor verschillende deelen des wervels zeer ongelijk zou moeten onderstellen, daar zelfs naburige stukken der protuberantie aan die enorme beweging in de gezichtslijn geen deel namen, wordt door Fényi niet eens genoemd.

De boven gegeven verklaring van het geheele verschijnsel uit anomale dispersie lost al deze raadselen op.

Zelden komt het voor, dat protuberanties aanmerkelijke zijdwaarts gerichte beweging vertoonen, dus verplaatsing in de richting van de meridiaan der zon. Fényi haalt als een bijzonderheid een geval aan, waarin hij een zijdwaartsche snelheid van 25 kilom. per secunde kon constateeren [1]). Waar nu snelheden van 250 kilom. en meer in de

[1]) Fényi, l. c. p. 114.

richting van de parallel (berekend volgens het principe van Doppler) volstrekt niet tot de hooge zeldzaamheden behooren, erkent ook Fényi dat men voor tegenstrijdigheden staat, waarmit geen uitweg mogelijk schijnt, tenzij men twijfelt aan de realiteit der snelheden.

Het is verrassend op te merken, hoe nagenoeg alle bijzonderheden die door Young, Fényi en vele anderen over het komen en verdwijnen der protuberanties worden medegedeeld, ons terstond geheel begrijpelijk toeschijnen, zoodra wij die verschijnselen beschouwen uit het door ons gekozen oogpunt.

Uit het ontzettend groote materiaal willen wij nog slechts enkele voorbeelden aanhalen.

Fényi zegt (l. c. p. 115): „Schon seit Jahren habe ich bemerkt, dass helle hervortretende Punkte in der Chromosphäre, welche eine kleine Verschiebung gegen blau zeigen, der Ort sind, wo alsogleich der Aufstieg einer Flamme oder einer kleinen Protuberanz erfolgt."

Nu schrijdt het proces der wervelvorming langs een discontinuïteitsvlak in den regel voort van de binnenste deelen der zon naar buiten. In de as van den wervel is de dichtheid geringer dan in de omgeving. Op het oogenblik dus, dat een wervelas juist den schijnbaren zonsrand bereikt, moet aldaar een verijling van de stof aangetroffen worden; op kleinen afstand daarboven nog niet. Wij hebben hier een plaats, waar van de fotosfeer naar buiten de dichtheid toeneemt, en waar dus de „violette" component van de chromosferische dubbellijn tijdelijk de overhand moet hebben; men meent een verschuiving naar violet waar te nemen. Kort daarna komen ook de verder naar buiten gelegen gasmassa's in werveling en ziet men de protuberantie verschijnen.

In de beschrijving eener groote protuberantie, door Fényi op den 18den Aug. 1890 waargenomen, komt o. a. de volgende bijzonderheid voor: (l. c. p. 129).

„Ein ganz besonderes Interesse verleihen dieser an und für sich schon grossartigen Erscheinung die Eigenbewegungen in der Gesichtslinie, die an derselben beobachtet wurden. Eine ungefähr zwischen 40″ und 50″ Höhe liegende Schicht, (deren Lage in der beigegebenen Figur genau bezeichnet ist), zeigte eine heftige Bewegung gegen die Erde zu. Das rote Licht des Hydrogeniums ergoss sich daselbst in verworrenen Formen über den Spaltrand gegen blau hinaus ohne indessen den Spalt ganz zu verlassen. Die Bewegung war durchaus local, die Umgebung zeigte keine Spur einer Bewegung. Die Geschwindigkeit derselben war keine ungewöhnlich grosse; ich erhielt aus 4 mit dem Fadenmikrometer gemachten Messungen zwischen 11 h. 45 m. und 12 h. 15 m. verschiedene, zwischen 94 und 201 klm. schwan-

kende Werthe. Was aber die Erscheinung zu einer besonders merkwürdigen gestaltet ist der Umstand dass, während diese in der Höhe vor sich gehende ganz locale Bewegung nicht einer Ausströmung zugeschrieben werden kann, dieselbe trotzdem doch eine halbe Stunde lang beobachtet wurde! Nehmen wir als Mittelwerth der Geschwindigkeit 130 klm. per Secunde an, so hätte dieser bewegte Teil der Protuberanz während der zwischenzeit von 30 Minuten gegen 270.000 klm. durchlaufen, also wohl auch den scheinbaren Ort ändern müssen."

Dit raadsel is natuurlijk onmiddellijk opgelost als wij slechts aannemen, dat in het gedeelte van de protuberantie, waar een langdurige „verplaatsing" van het waterstoflicht naar blauw werd opgemerkt, de dichtheid der zonnegassen toenam van de fotosfeer naar buiten gerekend. En deze onderstelling is ook geheel in overeenstemming met het feit, dat volgens de afbeelding dezer protuberantie sterke werveling plaats vond *beneden* het bedoelde gedeelte en geen verstoring van eenig belang daar*boven* werd gezien.

Meermalen heeft de aandacht getrokken het snelle verdwijnen van groote protuberanties en de volmaakte rust in de geheele omgeving, kort nadat zulk een heftige „uitbarsting" had plaatsgevonden. Het was nauwelijks denkbaar, dat de uitgeworpen gloeiende gasmassa's hunne ontzettende hoeveelheden warmte in zóó korten tijd konden verliezen en dat bovendien de uitbarsting geen verdere gevolgen had.

In onze theorie is een groote protuberantie eenvoudig het teeken, dat over groote uitgestrektheden ongeveer gelijktijdig werveling is ingetreden. Maar de hierbij zich vertoonende aanzienlijke dichtheidsverschillen kunnen natuurlijk worden uitgewischt door stofverplaatsing over betrekkelijk kleine afstanden, dus zonder buitengewoon heftige bewegingen en toch in korten tijd. Er bestaat bijgevolg ook geen enkele reden om van een groote protuberantie een groote nawerking te verwachten.

Aan ieder, die de protuberanties wil opvatten als uitbarstingen, moet het wel een van de moeilijkste problemen toeschijnen om eene aannemelijke verklaring te vinden voor het ontzettende bedrag der somtijds waargenomen opstijgingssnelheden niet alleen, maar ook voor de allergrilligste veranderingen welke die snelheid, zonder eenige zichtbare oorzaak, vaak plotseling ondergaat. Den 20sten Sept. 1893 bijvoorbeeld zag Fényi in een kwartier tijds een protuberantie 500000 kilometers opstijgen, dus met een *gemiddelde* snelheid van meer dan 550 kilometer per secunde. In een ander geval, ook door Fényi waargenomen (15 Juli 1889), doorliep de opstijgingssnelheid in den loop van 10 minuten achtereenvolgens de waarden 72, 6, 65, 24,

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

154 kilometer per seconde, en bij de uitvoerig door hem beschreven protuberantie van 6 Oct. 1890 in den loop van 30 minuten de waarden 33,8, 79,8, 67,6, 72,7, 127,7 275,5, 242,3, 121, 57,3 kilometers per seconde.

Beschouwen wij het probleem uit het nieuwe gezichtspunt, dan zien wij de moeilijkheden verdwijnen door de opmerking dat men in het geheel niet met snelheden te doen heeft. Van snelheid kan sprake zijn indien stof zich verplaatst, of indien een scheikundig proces zich uitbreidt, of als in een middenstof een bewegingstoestand zich voortplant. Maar geen van die gevallen doet zich hier voor. De vorming van wervels geschiedt overal onder den invloed van den toestand der stof *daar ter plaatse*. Het overslaan der golven mag nu in den regel iets later beginnen op plaatsen van een discontinuïteitsvlak die verder van de as zijn gelegen, daarmede is niet gezegd, dat hetgeen geschiedt op een verdere plaats beschouwd mag worden als het *gevolg* van wat geschiedde op de voorafgaande plaatsen. Waar bij een proces geen voortplanting is, van stof of van beweging, daar vervalt natuurlijk ook het begrip snelheid. Als aan het zeestrand een breede golf komt aanrollen en overslaat, eerst hier, dan daar, dan ginds, zal niemand spreken van de „snelheid" waarmede het schuim zich voortplant in de richting langs de kust. Men weet, dat het zichtbare kenteeken der werveling eenvoudig op verschillende plaatsen achtereenvolgens ontstaat. Zoo ongeveer is het ook gesteld met de protuberanties, de branding in de zonnezee.

Microbiologie. — De Heer Beijerinck biedt namens den Heer G. van Iterson Jr. eene mededeeling aan, getiteld: „*Ophoopingsproeven met denitrificeerende bacteriën*".

De groote beteekenis der denitrificeerende bacteriën voor den kringloop der stikstof en de belangrijke omzettingen, waartoe zij aanleiding geven, maakten de studie van deze organismen tot eene zeer aantrekkelijke.

In de eerste plaats was het noodig, dat de verspreiding in de natuur en de isoleering aan een onderzoek werden onderworpen, omdat de daarover bestaande litteratuur slechts onvoldoende gegevens aanbiedt. Het aangewezen middel om dit doel te bereiken, scheen mij de methode der *ophoopingsproeven* te zijn en wel om de volgende redenen:

Het karakter dezer proeven is oorzaak, dat men vele biologische

eigenschappen van de op den voorgrond tredende soorten, kan voorspellen,

zij maken het mogelijk om eene bepaalde soort op eene eenvoudige wijze direct en met zekerheid uit de natuur te isoleeren, hetgeen daarom van bijzonder belang is, omdat de culturen bij het bewaren in de laboratoria tot onherkenbaar wordens van aard veranderen, zoodat de in de litteratuur voorkomende beschrijvingen, al naar gelang ze opgesteld zijn naar versch geïsoleerd of naar langdurig bewaard materiaal, geheel en al verschillend kunnen zijn,

zij leeren eene bepaalde soort kennen in de verschillende varieteiten, die in het gebruikte infectiemateriaal voorkomen, omdat deze aan overeenkomstige cultuurcondities zijn gebonden,

ook wordt het identificeeren van soorten, dat, zelfs naar goede beschrijvingen, opgesteld naar versche culturen, niterst moeilijk is, zeer vergemakkelijkt door goede ophoopingsproeven,

zij kunnen bovendien door ieder gecontroleerd worden en maken den onderzoeker onafhankelijk van materiaal, door anderen geïsoleerd.

Voor de inrichting mijner proeven heb ik mij aangesloten bij de wijze van werken, die door Dr. H. H. Gran [1]) te Bergen, in het Bacteriologisch Laboratorium te Delft, is gevolgd voor de isoleering van denitrificeerende zeebacteriën.

Door in de cultuurvloeistof, welke zich in een door eene watten stop gesloten kolf bevond, zoodat de lucht vrij kon toetreden, uitsluitend nitraat als stikstofbron te gebruiken, gelukte het hem het aantal tot ontwikkeling komende bacteriënsoorten, bij het gebruik van versch zeewater als infectiemateriaal, zeer te beperken en de denitrificeerende op den voorgrond te brengen. Verder koos hij als koolstofbron calciumzouten van organische zuren, waardoor de nadeelige alkalische reactie, die in bouillon tengevolge van de ontleding van het alkalinitraat, optreedt, werd vermeden. Meestal werd calciummalaat gebruikt, dat een zeer goed bacteriënvoedsel is en bovendien het voordeel heeft bij 25° slechts tot 0,8 % op te lossen, zoodat het in overmaat kon worden toegevoegd. Naar mate dan het zout wordt geoxydeerd, lost eene nieuwe hoeveelheid op. Na 2 of 3 overentingen in deze vloeistof werd een constant bacteriënmengsel verkregen.

Het lag voor de hand deze beginselen ook toe te passen voor de isoleering van denitrificeerende landbacteriën, en zoodoende gelukte het inderdaad, bij het gebruik van calciumtartraat, de later te bespreken *B. vulpinus* op te hoopen.

Het bleek mij evenwel eene principieele verbetering te zijn, wanneer

---

[1]) Studien über Meeresbacteriën I, Bergens Museums Aarbog 1901 Nº. 10.

de luchttoetreding geheel of gedeeltelijk werd afgesloten, want daardoor wordt de groei der denitrificeerende bacteriën in het minst niet belemmerd, maar worden tal van andere aerobe bacteriën in hunne ontwikkeling zeer bemoeilijkt.

Van de vele methoden, die aangegeven zijn om onder luchtafsluiting te cultiveeren, heb ik de eenvoudigste: de „fleschjesmethode" gevolgd, sinds lang voor het onderzoek der sulfaatreductie en der melkzuurgisting in het Bacteriologisch Laboratorium te Delft in gebruik. Deze methode liet ook voor mijne proeven niets te wenschen over. Hierbij wordt een gewoon, nauwmonds stopfleschje, met goed ingeslepen stop, geheel gevuld met de cultuurvloeistof, en nadat, afhankelijk van de omstandigheden, al of niet gesteriliseerd is, wordt in het fleschje in de thermostaat geëntiveerd.

1. *Geschiedkundig overzicht.*

De reductie van nitraat door bacteriën begint steeds met de vorming van nitriet. Dit kan op vijf verschillende manieren verder worden omgezet, namelijk:

1°. Het kan gereduceerd worden tot ammoniak.

2°. Het kan omgezet worden in onbekende, niet-vluchtige stikstofverbindingen.

3°. Indien zich in de vloeistof gelijktijdig zuur vormt, kan het aanleiding geven tot de ontwikkeling van stikstofzuurstofverbindingen.

4°. Het kan in alcalische oplossing ontleed worden onder vorming van stikstofzuurstofverbindingen.

5°. Het nitriet kan in alcalische oplossing aanleiding geven tot de ontwikkeling van stikstof zonder stikstofzuurstofverbindingen. Dit is de *eigenlijke denitrificatie*, waarvan hier alleen sprake is.

Reeds in 1814 geeft Davy [1]) op, dat bij rotting van dierlijke stoffen stikstof als zoodanig vrijkomt. „Men ziet het al weder", zegt in 1860 G. J. Mulder [2]), aan wien ik deze bijzonderheid ontleen, „zoo men naar waarheid het eenige sommi wil toekennen in dit deel der wetenschap, moet men veelal eene halve eeuw terug".

Niet vóór 1856 werd dit vraagstuk weder onderzocht. In dat jaar toonde Reiset [3]) aan, dat bij rotting van mest en vleesch stikstof vrijkomt. Latere onderzoekers hebben daarbij geen stikstofontwikkeling kunnen waarnemen, voorzoover bij de rotting geen nitraat of

[1]) Elemente der Agricultur-chemie, Berlin 1814, S. 309.

[2]) De Scheikunde der Bouwbare Aarde, 1860, dl. 3, blz. 58.

[3]) Expériences sur la putréfaction et sur la formation des fumiers. C. R. 1856, T. 42, p. 53.

nitriet aanwezig was, maar de eiwitrotting is uit dit oogpunt nog een open vraagstuk gebleven.

Het was Pelouze [1]), die in 1857 voor de eerste maal met zekerheid het verdwijnen van nitraat bij rotting constateerde.

Boussingault [2]) nam in 1858 het verdwijnen van salpeter in den grond waar, hij schreef dit toe „à une cause purement accidentelle, à une action réductrice, exercée par de la matière végétale morte".

Uit het jaar 1873 dateeren zeer interessante onderzoekingen van Schloesing [3]) over de nitrificatie. Door de bestudeering van den invloed der zuurstof op dit proces, werd hij geleid tot het onderzoek der denitrificatie. Het bleek hem, dat de nitrificatie in grond nog zeer actief was, wanneer deze gehouden werd in een gasstroom, die slechts 1,5 % zuurstof bevatte. Werkte hij in een stroom van zuivere stikstof, dan had er niet alleen geen nitrificatie meer plaats, maar verdween zelfs het in den grond oorspronkelijk aanwezige nitraat volkomen. Hij bewees verder, dat bij deze ontleding, stikstof ontwikkeld wordt.

Proefnemingen van Pasteur en het bekende onderzoek van Schloesing en Müntz over de oorzaak der nitrificatie, leidden Gayon en Dupetit [4]) er toe, ook de denitrificatie aan de werking van microorganismen toe te schrijven. In 1882 deelden zij hunne eerste resultaten mede en deze stelden den bacterieelen aard van het proces buiten allen twijfel. Hunne uitgebreide en uitmuntende onderzoekingen over dit onderwerp zijn in 1886 in druk verschenen [5]).

Onze landgenooten Giltay en Aberson [6]) hebben in 1892 voor de eerste maal een denitrificeerend ferment geïsoleerd en het door hen gegeven voorschrift voor de kunstmatige cultuurvloeistof, is door verschillende latere onderzoekers gevolgd geworden.

De aandacht der bacteriologen werd opnieuw op deze fermenten gevestigd door interessante, landbouwkundige proefnemingen van P. Wagner [7]) in 1895, welke op een gevaar schenen te wijzen, dat deze bacteriën zouden opleveren voor den landbouw.

Zijne proeven vormden de onmiddellijke aanleiding tot het onderzoek

---

[1]) Remarques de M. Pelouze. C. R. 1857, T. 44, p. 119.

[2]) Nouvelles observations sur le développement des *hélianthus* soumis à l' action du salpètre donné comme engrais C.R. 1858, T. 47, p. 807.

[3]) Etude sur la nitrification dans les sols, C.R. 1873, T. 77, p. 203.

[4]) Sur la fermentation des nitrates, C.R. 1882, T. 95, p. 644.

[5]) Recherches sur la réduction des nitrates par les infiniments petits. Nancy. 1886.

[6]) Recherches sur un mode de dénitrification et sur le schizomycète qui la produit. Arch. Neerl. T. 25, 1892, p. 341.

[7]) Die geringe Ausnützung des Stallmiststickstoffs und ihre Ursachen, Landw. Presse, 1895, S. 92.

van Burri en Stutzer [1]), die in hetzelfde jaar twee denitrificeerende bacteriën uitvoerig hebben beschreven.

Van dien tijd af is deze groep in ijverig onderzoek genomen en thans zijn er een twintigtal denitrificeerende soorten beschreven [2]).

Ik zou daaraan nog een tiental kunnen toevoegen, maar daarvan zal ik alleen die soorten bespreken, waarvoor ik eene ophoopingsproef, die een constant resultaat geeft, kan aanwijzen.

2. *Algemeene beschouwingen.*

De tot heden geïsoleerde denitrificeerende bacteriën zijn allen aeroob. In nitraat of nitriethoudende vloeistoffen kunnen zij evenwel ook met zeer geringe of buiten toetreding van lucht sterk groeien, zoodat zij zich dan gedragen als anaerobe bacteriën. Zij dragen dan de zuurstof van het nitraat of nitriet over op de organische verbindingen, die in de cultuurvloeistof aanwezig zijn. Daardoor komt stikstof vrij en de metalen der zouten gaan over in carbonaten of bicarbonaten, welk proces kan worden voorgesteld door de formules:

$$5\,C.. + 4\,KNO_3 + 2\,H_2O = 4\,KHCO_3 + 2\,N_2 + CO_2$$

$$3\,C.. + 4\,KNO_2 + H_2O = 2\,KHCO_3 + K_2CO_3 + 2\,N_2$$

De juistheid dezer voorstelling is door de waarnemingen van Gayon en Dupetit, Giltay en Aberson, Pfeiffer en Lemmermann, Ampola en Ulpiani, en ook door mijne eigene onderzoekingen bewezen.

Men ziet daaruit, dat in eene vloeistof gelijktijdig met het nitraat het gehalte aan organische stoffen afneemt en dus ook het permanganaat getal. Uit een practisch oogpunt moet dit noodzakelijkerwijze van beteekenis zijn voor de verklaring van de processen, waarop de biologische reiniging van afvalwater berust. [3])

Door mijne proefnemingen ben ik verder tot de overtuiging gekomen, dat de denitrificatie onafscheidelijk verbonden is met den groei, waarvoor sporen vrije zuurstof onmisbaar zijn.

Weissenberg [4]) heeft in 1897 de hypothese uitgesproken, dat, bij de reductie van nitraat tot vrije stikstof, steeds nitriet als tusschenphase optreedt. Ik kan mij volkomen met deze opvatting vereenigen en wel om de volgende redenen:

---

[1]) Ueber denitrifizierende Bakterien. Centrbl. f. Bakt. Abt. II, Bd. 1, 1895, S. 257.

[2]) O. Lemmermann. Kritische Studiën über Denitrifikationsvorgänge. Jena. 1900. C. Höflich. Vergleichende Untersuchungen über die Denitrifikationsbakt. etc. Centrbl. f. Bakt., Abt. II, Bd. 7, 1902, S. 245.

[3]) Dr. Jenny Weyerman. Biologische stelsels tot reiniging van rioolvocht, enz. Vragen des Tijds. Febr. 1901, Sep., blz. 38.

[4]) Studien über Denitrification. Arch. f. Hygiene. 1897, Bd. 30, S. 274.

1°. Alle denitrificeerende soorten, die ik in den loop van dit onderzoek heb bestudeerd, konden, voorzoover zij uit nitraat stikstof vrij maakten, dit ook uit nitriet doen.

2°. Heb ik, evenals Burri en Stutzer (l.c.), eene soort kunnen isoleeren, die wel nitriet omzet in vrije stikstof, maar nitraat onaangetast laat, zoodat uit een mengsel van nitriet met een weinig nitraat, door deze bacterie alle nitriet wordt weggenomen, terwijl het nitraat onveranderd terugblijft.

Ik moet echter opmerken, dat bij de omzetting van nitraat tot vrije stikstof niet altijd nitriet in de cultuur kan worden aangetoond. Dit feit is reeds geconstateerd door Seweriн [1]) en door Künnemann [2]). Het is evenwel volstrekt niet in strijd met de hypothese van Weissenberg, want, verloopt het tweede proces: de nitrietontleding, sneller of even snel als het eerste: de nitraatreductie, dan zal de nitrietphase niet aan te toonen zijn.

Künnemann nam het feit waar bij eene varieteit van *B. stutzeri*, welke waarneming ik heb kunnen bevestigen, waarbij intusschen, naar mijn oordeel, de cultuurcondities eene belangrijker rol spelen dan de aard van de varieteit. In vleeschbouillon met 0,1 % KNO_3 kon ik dikwijls geen nitriet aantoonen, terwijl hierin sterke stikstofontwikkeling plaats had, daarentegen verkreeg ik met 4 en 5 % KNO_3 slechts geringe gasontwikkeling, maar eene sterke nitrietreactie.

Voor het onderzoek van eene bacteriënkolonie op het denitrificeerend vermogen, werd geënt in steriele reageerbuizen met 10 à 15 Cem. vleeschbouillon, zoowel met 0,1 % KNO_3 als met 0,1 % KNO_2. Denitrificeerende bacteriën groeien daarin belangrijk genoeg om na 24 uren eene duidelijke troebeling te geven, terwijl zij aan de oppervlakte eene schuimlaag voortbrengen. Soms ontbreekt het schuim, maar vormt zich bij het schudden van de reageerbuis.

Daarnaast werden oplossingen van kalkzouten van organische zuren, erwtenloofextract met 2 % rietsuiker en aardappelextract gebruikt, eveneens voorzien van 0,1 % KNO_3 of KNO_2. Bij het gebruik van aardappelextract of erwtenloofrietsuiker, werd eene contrôleproef genomen om uit te maken of deze oplossingen niet reeds zonder nitraat- of nitriettoevoeging aanleiding geven tot gasontwikkeling, hetgeen bij de denitrificeerende bacteriën nooit het geval is.

Om volkomen vertrouwbare resultaten te verkrijgen, werden de

---

[1]) Zur Frage über die Zersetzung von Salpetersauren Salzen durch Bakterien. Centrbl. f. Bakt. Abt. II, 1897, Bd. 3, S. 504.

[2]) Ueber denitrifizierende Mikro-organismen. Landw. Versuchs-Stat. 1898, Bd. 50, S. 65.

genoemde cultuurvloeistoffen ook dikwijls voorzien van 10 % gelatine en, nadat in de gekookte oplossing, bij ongeveer 30°, een weinig van de cultuur gesuspendeerd was, werd ze in eene reageerbuis gegoten en gestolten. Het ontwikkelende gas blijft dan ter plaatse waar het ontstaat als blazen in de gelatine. Deze methode („buiscultuur") levert eene scherpe reactie op de denitrificatie, vooral als men eene contrôleproef neemt, waarbij men dezelfde cultuurgelatine gebruikt, zonder nitraat of nitriet.

Ook kan van dit principe gebruik gemaakt worden voor eene ruwe schatting van het aantal denitrificeerende kiemen, die per gram grond of water voorkomen. Deze leerde, dat in 1 gram tuingrond omstreeks 2000 en in 1 gram kanaalwater 100 denitrificeerende kiemen aanwezig waren.

In deze proeven kunnen de kaliumzouten vervangen worden door de natrium en de magnesiumzouten, daarentegen belemmert calciumnitraat reeds in verdunden toestand den groei van vele bacteriën.

Voordat ik nu tot de beschrijving van de verschillende ophoopingsproeven overga, moet ik nog eene algemeene opmerking daarover maken.

Welke soort bij die proeven ten slotte op den voorgrond treedt, is afhankelijk van velerlei, moeilijk te controleeren omstandigheden, waartoe vooral behooren de onderlinge getallenverhouding van de individuen en de aard der verschillende soorten in het oorspronkelijk gebruikte infectiemateriaal, alsmede van den toestand, waarin de microben, tengevolge van voorafgaande omstandigheden, verkeeren.

Dit verklaart, waarom men, bij het gebruik van verschillende infectiematerialen voor de ophooping van eene zelfde soort, somtijds verplicht is, de cultuurcondities te wijzigen in verband met den aard van dat materiaal.

Ik wijs op deze omstandigheid vooral, ter verklaring van de beneden beschreven ophoopingsproeven van *B. stutzeri*, uit water door gebruik van tartraat, uit grond door gebruik van malaat.

3. *Ophooping van Bacterium stutzeri*, Lehmann en Neumann [1]).

Deze interessante bacterie werd in 1895 door Burri en Stutzer (l.c.) geïsoleerd van stroo, nadat reeds in 1892 Bréal [2]) de aanwezigheid van denitrificeerende bacteriën hierop had aangetoond.

---

[1]) Lehmann u. Neumann. Bakteriologie. München 1896, S. 237.

[2]) De la présence dans la paille d'un ferment aérobie, réducteur des nitrates. C.R. 1892, T. 114, p. 681.

In 1898 isoleerde KÜNNEMANN (l.c.) dezelfde soort uit grond en eene varieteit uit paardenmest.

Door consequent doorgevoerde ophoopingsproeven is het mij gelukt deze bacterie te verkrijgen uit grond, kanaalwater, rioolwater en paardenmest.

De volgende proef voerde steeds tot eene reincultuur uit kanaalwater:

Een flesch van ongeveer 200 Ccm. wordt voor een deel gevuld met versch kanaalwater en daarna toegevoegd 2 % Calciumtartraat, 2 % KNO_3 en 0,05 % K_2HPO_4 [1]). Dan wordt de flesch tot boven in den hals aangevuld met kanaalwater en nu wordt de stop los daarop geplaatst, waarbij dus een weinig water uit den hals wordt geperst. Op deze wijze wordt de flesch zonder eene enkele luchtbel gevuld en na doorschudden in een thermostaat van 25 of 28° geplaatst. Het calciumtartraat lost bij deze temperatuur slechts voor ongeveer 1 % op en blijft dus voor een groot deel op den bodem liggen.

Na één dag is meestal reeds zwakke gasontwikkeling waar te nemen, die uit gaat van het onopgeloste calciumtartraat. Het proces komt na drie of vier dagen goed in gang, soms eerst na vijf dagen. Dan ontwikkelt zich zooveel gas, dat er een grof blazig, slijmerig schuim op de vloeistof ontstaat en een groot deel daarvan uit de flesch geperst wordt. Daar het gas slechts stikstof en koolzuur bevat, blijft de cultuur steeds anaeroob. De vloeistof wordt troebel en het fijn kristallijne calciumtartraat verandert in grof korrelig calciumcarbonaat. Na eene week is de flesch, tengevolge van de schuimvorming, bijna halverwege geledigd en na ongeveer 12 dagen is de reactie teneinde, doordat, in verband met de gekozen hoeveelheid salpeter, alle tartraat is verdwenen.

Zaait men eene krachtig werkende cultuur uit op eene vleeschgelatine, dan verkrijgt men een mengsel van koloniën van allerlei verschillende soorten, waaruit *B. stutzeri* reeds gemakkelijk te isoleeren is, wanneer men met deze bacterie eenmaal bekend is.

Uit zulk eene flesch worden nu eenige druppels geënt in een fleschje van ongeveer 50 Ccm. inhoud [2]), dat, na steriliseering, voor $^3/_4$ gevuld is met de volgende steriele cultuurvloeistof:

Duinwater, 2 % calciumtartraat, 2 % KNO_3 en 0,05 % K_2HPO_4.

Na de enting vult men de flesch op de boven beschreven wijze geheel aan met dezelfde vloeistof, en na verloop van twee of drie dagen beginnen hierin dan weder dezelfde verschijnselen zichtbaar te worden als in de eerste flesch.

---

[1]) Berekend naar den geheelen inhoud.

[2]) De inhoud der flesch is niet onverschillig.

Maakt men nu opnieuw van deze overenting eene plaatcultuur op vleeschgelatine, dan is men verrast over de groote vermindering van het aantal soorten. Alle versmeltende koloniën en de meeste fluorescenten zijn verdwenen, terwijl tusschen twee algemeene en eenige, minder veelvuldig voorkomende soorten, *B. stutzeri* na 3 of 4 dagen in groot getal tot ontwikkeling komt en door de karakteristieke eigenschappen der koloniën, voor ieder gemakkelijk te herkennen is.

Evenwel kan men deze bacterie door herhaling van de beschreven overenting nog veel meer op den voorgrond brengen, zoodat na drie of vier overentingen praktisch een reincultuur dezer soort verkregen wordt.

Ook uit grond, ontleend aan den tuin van het Bacteriologisch Laboratorium, kreeg ik dezelfde bacterie in den loop van den winter 1901—2 geregeld, namelijk door de fleschjesmethode toe te passen met de volgende vloeistof:

Duinwater, 2 % calciummalaat, 1 % KNO_3 en 0,05 % K_2HPO_4.

In het voorjaar echter, kwamen bij deze ophooping wel steeds enkele koloniën der soort, maar het aantal kiemen daarvan was toen zoo gering, dat eene verdringing plaats vond door andere denitrificeerende bacteriën, bepaaldelijk *B. denitrofluorescens*, waarover straks nader.

Eene uitvoerige beschrijving van *B. stutzeri* vindt men bij Burri en Stutzer (l. c.), zoowel als bij Künnemann (l. c.). Hier kan ik daarom volstaan met de hoofdkenmerken aan te geven, waaraan men deze soort onmiddellijk kan herkennen.

De bacterie is een kort dik staafje, met eene eigenaardige, vibrioachtige beweging.

De koloniën op gelatine zijn uiterst karakteristiek. Na drie of vier dagen hebben zij een diameter van ongeveer 0,5 mm. en na eene week bereiken zij eene grootte van 1 tot 1,5 mm. Met de loupe bezien gelijken ze dan op eene rozet of hebben een onregelmatig geplooide, dofgrijze oppervlakte. De eigenaardige structuur komt eerst goed te voorschijn, wanneer men de glasdoos omkeert en door den bodem daarvan de kolonie beziet met eene ongeveer 30-malige vergrooting. De meest voorkomende vormen zijn afgebeeld in de figuren 1 tot 4.

Maar het kan ook gebeuren dat het geplooide karakter meer op den voorgrond treedt en dan krijgt men een beeld als in fig. 5.

Meestal heeft het den schijn alsof, op regelmatige wijze gerangschikte, kleinere koloniën zijn gelegen in de groote, hetgeen soms tot in den uitersten rand is waar te nemen en op een eigenaardige periodiciteit in de slijmafscheiding in het binnenste van de kolonie wijst.

In de koloniën neemt men bovendien een fijn neerslag waar en

soms zeer duidelijke kristallen, die zich ook in de gelatine daaromheen kunnen bevinden.

Al deze kenmerken treden vooral sterk op, wanneer de culturen eerst kort geleden geïsoleerd zijn, ze kunnen echter op den duur verloren gaan of onduidelijk worden. Eene andere eigenschap blijft echter steeds bestaan, d. i. het vasthechten aan de gelatine. Jonge koloniën kan men slechts als één stuk daarvan verwijderen en van de oudere blijft steeds een gedeelte op de gelatine terug.

Ook zeer kenmerkend is de cultuur dezer bacterie op een gesteriliseerde aardappelschijf, waarop de geplooide en gekronkelde structuur der koloniën bijzonder duidelijk wordt, tengevolge van de groote afmetingen, die zij bereiken. De kleur verandert daarbij in vleeschrood. Onde culturen worden week tengevolge van een versmeltingsproces.

De verbindingen, die geschikt zijn om te voorzien in de koolstof en stikstofvoeding dezer soort, zijn vastgesteld volgens de auxanografische methode [1]) omdat deze op eene eenvoudige wijze eene maat levert voor het verschil in assimileerbaarheid van bepaalde stoffen.

Met KNO_3 als stikstofbron, werd met glucose en maltose een zwakke groei waargenomen, kaliumsuccinaat, malaat, malonaat, citraat en calciumtartraat gaven tot een sterken groei aanleiding. Geen groei werd verkregen met rietsuiker, melksuiker, manniet, galactose en oxaalzuur.

De anxanogrammen bewijzen, dat tartraat tot de bijzonder goed assimileerbare stoffen behoort, hetgeen verklaart, waarom het gebruik daarvan bij de ophooping uit kanaalwater een zoo goed resultaat levert.

Met kaliumcitraat als koolstofbron konden als stikstofbron dienen NH_4Cl, KNO_3, KNO_2, asparagine, asparaginzuurkalium en pepton.

B. stutzeri brengt geen invertine voort, splitst indican en ureum niet, maar scheidt wel diastase af, hoewel in zeer geringe hoeveelheid. Dit laatste verklaart de mogelijkheid van denitrificeeren door deze soort in oplossingen, die naast de noodige zouten slechts amylum en KNO_3 bevatten. Uit vleeschbouillen wordt geen indol en geen zwavelwaterstof gemaakt.

B. stutzeri behoort tot de sterke alcalivormers, zelfs de aanwezigheid van glucose verhindert, in eene plaat van vleeschgelatine, de alcalivorming niet.

Zeer opmerkelijk is het gedrag tegenover vrije zuurstof. Onder-

---

[1]) Beyerinck. L'auxanographie ou la méthode de l'hydrodiffusion dans la gélatine appliquée aux recherches microbiologiques. Arch. Neerl. 1889, T. 23 p. 367.

zoekt men de bewegingsfiguur [1]) in het glaskamertje, dan vindt men eene ophooping in eene lijn, die zich op vrij grooten afstand van den meniscus bevindt. Bij de groeifiguur [2]) daarentegen, neemt men alleen groei waar in den meniscus zelf. In dit gedrag komt deze bacterie dus volkomen overeen met de aerobe spirillen.

B. stutzeri is eene sterk denitrificeerende soort. Aan vleeschbouillon kan tot 4% KNO_3 en tot 1% KNO_2 worden toegevoegd, zonder dat daardoor de gasontwikkeling ophoudt. Maakt men op de vroeger beschreven wijze eene „buiscultuur" in vleeschgelatine met 0,1% KNO_3, dan treden na een of twee dagen gasbellen over de geheele lengte der buis op, en hierin verschilt deze soort van *B. vulpinus*, waarbij de gasbellen alleen op eenigen afstand van den meniscus ontstaan.

Hier wil ik ten slotte nog melding maken van eene leerrijke proef, die ik met behulp van *B. stutzeri* verricht heb. Tuingrond werd verdeeld in eene dunne laag duinwater, waaraan 0,05 % K_2HPO_4 was toegevoegd. Hierin wordt, tengevolge van de nitrificatie, na eenigen tijd de vorming van nitraat duidelijk merkbaar. Werd nu deze vloeistof met den grond in een gesloten fleschje gebracht en geënt met *B. stutzeri*, dan trad spoedig gasontwikkeling in en verdween het nitraat volkomen. Hieruit volgt, dat al naar gelang de lucht wel of niet in den bodem toetreedt, nitrificatie of denitrificatie kan plaats vinden, zooals ook reeds door Schloesing (l. c.) is aangegeven.

4. *Ophooping van Bacillus denitrofluorescens n. sp.*

Sewerin (l. c.) vond in 1897 dat *B. pyocyaneus* tot de denitrificeerende fermenten behoort. De groep der echte fluorescenten is evenwel langen tijd vruchteloos op hun denitrificeerend vermogen onderzocht; eerst door Lehmann en Neumann en daarna door Weissenberg. In 1898 isoleerde Künnemann voor het eerst eene denitrificeerende bacterie, die gelatine versmolt en fluoresceerde.

Hoewel ik bij mijne proeven dikwijls fraaie culturen van eene dergelijke soort heb verkregen, ben ik er toch niet in geslaagd daarvoor eene goede ophoopingsproef te vinden. Daarentegen is mij dat wel gelukt voor eene niet versmeltende fluorescent, waaraan ik den naam *B. denitrofluorescens* geef.

---

[1]) Engelmann, Zur Biologie der Schizomyceten. Botanische Zeitung 1882, Bd. 40, S. 320.

[2]) Beyerinck, Ueber Atmungsfiguren beweglicher Bakteriën. *Centr.bl. f. Bakt* 1893, Bd. 14, S. 827.

De cultuurvloeistof, die mij voor de ophooping dezer soort dient, is de volgende:

Duinwater, 2 % calciumcitraat, 1 % KNO_3 en 0,05 % K_2HPO_4.

In een fleschje van 50 Ccm. wordt 1 à 2 gram versche tuingrond gebracht en daarna wordt het geheel met de cultuurvloeistof aangevuld op de bij *B. stutzeri* beschreven wijze. De cultuur geschiedt bij 25°.

Bij uitzaaiing van de 2e en 3e overenting op vleeschgelatine, heb ik steeds culturen gekregen, die bijna uitsluitend de koloniën dezer soort bevatten.

Ook in paardenmest, kanaal- en rioolwater heb ik deze bacterie aangetroffen, maar de isoleering geschiedt het zekerste uit grond.

In het uiterlijk van de kolonie verschilt deze soort volstrekt niet van een der meest algemeen voorkomende fluorescenten, gekenmerkt door het gemis van den zich vlak uitbreidenden rand op de cultuurgelatine. In jonge vleeschgelatineculturen fluoresceert de kleurstof blauw en na eenigen tijd ontstaat in de gelatine een wit praecipitaat.

Auxanografisch onderzocht, bleek KNO_3 als stikstofvoedsel, zwakken groei te geven met manniet, sterken groei met kaliummalaat, citraat, malonaat, succinaat en tartraat, zoowel als met glucose en laevulose. Daarentegen werd met rietsuiker, maltose, melksuiker en raffinose geen groei waargenomen.

In vleeschbouillon met 2 % glucose wordt door deze bacterie, evenals door alle fluorescenten, zuur voortgebracht. Vleeschbouillon met 2 % rietsuiker wordt evenwel sterk alkalisch, hetgeen men waarneemt bij alle fluorescenten, die geen invertine afscheiden.

De bacterie brengt ook geen diastase voort en kan indican en ureum niet hydrolyseeren. In vleeschbouillon wordt geen zwavelwaterstof en geen indol geproduceerd.

In het gedrag tegenover vrije zuurstof komt deze soort eveneens overeen met de fluorescenten, d. w. z. dat bij de dekglascultuur, zoowel de beweging als de groei, ophooping geeft in den meniscus. Hierdoor staat deze bacterie in scherpe tegenstelling met *B. stutzeri* en *B. vulpinus*, wier bewegingsfiguren spirillentype vertoonen.

Wat de sterkte van het denitrificeerend vermogen betreft, komt *B. denitrofluorescens* met *B. stutzeri* overeen. Bij de „buiscultuur" in vleeschgelatine met 0,1 % KNO_3 vormen zich ook hier de blazen over de geheele lengte der buis.

5. *Ophooping van Bacillus vulpinus n. sp.*

Reeds in de inleiding heb ik opgemerkt, dat eene ophoopingsproef met volledige luchttoetreding, bij het gebruik van tartraat en nitraat,

deze soort opleverde, echter was de zoo verkregen ophooping nog zeer onvolledig. Door te cultiveeren onder *gedeeltelijke* luchtafsluiting, slaagde ik erin deze proefneming te verbeteren. Ik bereikte dit door in de cultuurfleschjes een bepaald luchtvolume met de vloeistof op te sluiten. Weliswaar worden hierbij niet alle overige soorten volkomen buiten gesloten, maar daardoor wordt de herkenning van *B. vulpinus* niet bemoeilijkt, want de koloniën daarvan zijn bijzonder karakteristiek door het bezit van een geheel op zich zelf staand bruin-rood pigment.

De proefneming komt op het volgende neer;

Een fleschje van 50 C'cm. wordt met 1 à 2 gram verschen tuingrond bedeeld en, tot op 2 C'cm. na, aangevuld met de volgende cultuurvloeistof:

Duinwater, 2 % calciumtartraat, 0,1 % KNO_3 en 0,05 % K_2HPO_4. Ook hier geschiedt de cultuur bij 25°.

Men kan onder inachtneming van de genoemde verhouding, terwijl men verder te werk gaat als bij *B. stutzeri* beschreven, ook uit kanaalwater tot verschillende varieteiten van *B. vulpinus* geraken.

De denitrificatie treedt slechts langzaam in en de gasontwikkeling bereikt lang niet de intensiteit, welke bij de vorige soorten wordt opgemerkt. Ook hier wordt door de volledige verdwijning van alle vervloeiende bacteriën, reeds bij de eerste overenting, de isoleering van de gewenschte soort zeer vergemakkelijkt. Terwijl bij uitzaaiing van de ruwculturen op vleeschgelatine reeds eenige vulpinuskoloniën kunnen worden opgemerkt, neemt het aantal in de overentingen zoodanig toe, dat de platen daarvan, als het ware bestrooid zijn met de groote, platuitgebreide, doorschijnende, voskleurige koloniën dezer soort.

Gebruikt men voor de ophooping andere organische zouten als tartraat, of een hooger nitraatgehalte dan 0,2 %, dan wordt geene enkele kolonie dezer soort waargenomen, niettegenstaande ze zeer algemeen verspreid voorkomt.

Door de wijze van groei herinneren de koloniën sterk aan de platuitgebreide varieteit van *B. fluorescens non liquefaciens*, maar van fluorescentie is niets te bemerken. Vorm en bewegelijkheid der bacterie komen overeen met die van *B. stutzeri*.

Eene interessante eigenschap van *B. vulpinus* is, dat het bruine pigment slechts wordt ontwikkeld onder den invloed van het licht. Wanneer men gelijktijdig twee culturen op vleeschgelatine van deze soort maakt en de eene, in zwart papier gewikkeld in het duister, de andere, onder overigens gelijke voorwaarden, in het licht legt, dan wordt een groot verschil merkbaar. Dit wordt nog duidelijker, wanneer men van beide culturen eene overenting maakt en ook deze weer in het donker en in het licht houdt. Zoodoende kan men eene

volkomen kleurlooze cultuur verkrijgen, maar wanneer men daarvan weer in het licht overent, komt de bruine kleur terug. De productie van de kleurstof heeft alleen bij groei plaats, zoodat kleuring van in het donker volwassen geworden koloniën, ook in het licht uitblijft.

B. vulpinus behoort tot de groep der echte chromophoren [1]), d. w. z. de kleurstof is gebonden aan het bacteriënlichaam, en het gedrag tegenover licht, is naar mijne meening, eene nieuwe aanwijzing, dat bij deze groep van bacteriën het pigment eene biologische functie vervult.

Uit het auxanografisch onderzoek bleek dat met nitraat als stikstofbron, een zwakke groei wordt verkregen met kaliummalonaat, een sterke met laevulose, glucose, maltose, kaliumcitraat, succinaat, acetaat en tartraat, terwijl rietsuiker, melksuiker, manniet en raffinose geen groei geven. Ook chloorammonium kan als stikstofbron dienen bij het gebruik van tartraat als koolstofvoedsel.

Pepton, asparagine en asparaginezuurkalium kunnen gelijktijdig als C en N voedsel dienst doen.

De bacterie scheidt invertine noch diastase af en splitst indican en ureum niet. Uit vleeschbouillon wordt geen zwavelwaterstof maar wel een weinig indol voortgebracht.

Bij de „buiscultuur" in vleeschgelatine met 0,1 % KNO_3 neemt men de vorming van stikstofblazen uitsluitend waar op geringen afstand onder den meniscus, en daar bovendien de cultuur dezer soort in een fleschje, dat *geheel* met nitraathoudende cultuurvloeistof gevuld is, niet slaagt, moet men besluiten, dat *B. vulpinus* voor de denitrificatie belangrijke quantiteiten zuurstof noodig heeft. Ten opzichte van de andere soorten, die ook in de diepte der buis gasblazen ontwikkelen, ben ik tot de overtuiging gekomen, dat ook zij sporen van vrije zuurstof daarvoor noodig hebben.

Niettegenstaande dit verschillend gedrag tegenover de zuurstof, toont de bewegingsfiguur, evenals die van *B. stutzeri*, spirillentype.

Door de voedingsvloeistoffen en de temperaturen te wijzigen ben ik er in geslaagd, zooals reeds vroeger is opgemerkt, nog verscheidene andere denitrificeerende bacteriën als de beschrevene op te hoopen. Zoo verkreeg ik bij 37° met calciumcitraat en 0,2 % KNO_3, onder luchtafsluiting, bij het gebruik van grond als infectiemateriaal de op een spiril gelijkende *B. indigoferus* Voges [2]), die slechts zwak

[1]) Zie Beyerinck, La biologie d'une bactérie pigmentaire. Arch. Néerl. 1892, T. 25, p. 227.

[2]) Claessen. Ueber einen indigoblauen Farbstof erzeugenden Bacillus aus Wasser. Centrbl. f. Bakt. 1890, Bd. 7, S. 13.

Voges. Ueber einige im Wasser vorkommende Pigmentbacteriën, Centrbl. f. Bakt. 1893, Bd. 14, S. 301.

denitrificeert, maar interessant is door het op indigo gelijkend pigment. Bij het gebruik van rioolwater, eene nog niet beschreven, sterk denitrificeerende, versmeltende, blauwe pigmentbacterie.

Van al deze proeven is het resultaat echter nog niet constant genoeg om hier opgenomen te worden.

6. *Samenvatting en gevolgtrekkingen.*

1°. Van mijne ophoopingsproeven was het hoofdprincipe geheel of gedeeltelijk uitsluiten der luchttoetreding. Zoodoende ben ik er in geslaagd door cultuur in oplossingen van organische zouten en nitraat vele denitrificeerende bacteriën, alleen door herhaalde overenting in meer of minder volkomen reincultuur te brengen.

Drie dezer proeven gaven steeds een constant resultaat en leverden respectievelijk op *B. stutzeri* Neum. en Lehm., *B. denitrofluorescens* n. sp. en *B. vulpinus* n. sp.

2°. *B. stutzeri* verdient de aandacht wegens de geheel op zichzelfstaande structuur der koloniën.

3°. *B. denitrofluorescens* is het eerste voorbeeld van eene denitrificeerende, niet versmeltende fluorescent.

4°. *B. vulpinus* is eene chromophore pigmentbacterie, waarvan het pigment alleen door groei in het licht ontstaat.

5°. *B. stutzeri* en *B. vulpinus* gedragen zich tegenover de vrije zuurstof als aerobe spirillen, *B. denitrofluorescens* als eene gewone aerobe bacterie.

6°. Evenals in bouwgrond en mest, waarvoor dit ook reeds door andere onderzoekers was gevonden, heb ik de groote algemeenheid van denitrificeerende bacteriën vastgesteld in kanaal- en rioolwater.

7°. De denitrificeerende bacteriën kunnen zelfs met de geringste quantiteiten van velerlei organische stoffen, bepaalde hoeveelheden nitraat onder ontwikkeling van vrije stikstof doen verdwijnen.

8°. In dezelfde grondsoort, waarin nitrificatie kan plaats hebben bij aëratie, kan denitrificatie optreden bij luchtafsluiting.

Aan het slot dezer mededeelingen zij het mij vergund mijnen hartelijken dank te betuigen aan mijnen hoogleeraar Dr. M. W. Beijerinck voor de welwillende, niet genoeg te waardeeren leiding en grooten steun, die ik bij dit onderzoek heb ondervonden.

Delft, Juli 1902.

Aardkunde. — De Heer Bakhuis Roozeboom biedt namens den Heer Eug. Dubois aan: *„De geologische samenstelling en de wijze van ontstaan van den Hondsrug in Drenthe. (Tweede mededeeling).*

Nader onderzoek van het in de vorige mededeeling besproken deel van den Hondsrug leerde nog het volgende.

Van de op het Noorder Veld van Eksloo en het Buiner Veld gegraven kuilen is nog te vermelden, dat N° XLVI, bij de Tippen gelegen, op geringe hoogte en 200 M. ten noordwesten van N° XLIII, een bovenlaag van 0,4 M. keizand vertoont [1]). Nog iets lager ligt aldaar kuil XLVII, 100 M. N.-N.-W. van XLVI; deze vertoont een zeer ongelijk dikke laag keizand met inzakkingen in het praeglaciaal gelaagd wit Rijn-zand, hetwelk hier, tot 2 M. diepte, blokken graniet en andere Scandinavische gesteenten bevat.

De 7 kuilen op het Buiner Veld, N° XLVIII tot LIV, op 1,5 KM. N.-N.-W. van die op het Noorder Veld en op een onderlingen afstand van 100 M. in de richting van Z.-O. naar N.-W. achter elkander gelegen, laten een bovenlaag van keizand erkennen, waarvan de dikte afwisselt van 0,2 en 0,8 M. en een enkele maal, locaal, 1,5 M. bereikt. In N° LI is het keizand onregelmatig met leem doormengd, tot zelfs 1,5 M. diepte.

Dicht bij dezen kuil, naar het noord-oosten, op het hoogste punt van het Buiner Veld en van den Hondsrug, ongeveer 1 K.M. ten zuiden van Buinen, ligt, onder 0,5 tot 0,6 M. keizand, oranjekleurig blokleem ter dikte van 1 M. Deze leempartij breidt zich ten hoogste een paar honderd meter in alle richtingen uit.

Het leem dat in kuil XVII aan den dag komt bleek bij proefboringen slechts over een 50-tal Meter in verschillende richtingen uitgebreid te zijn.

Een andere leempartij komt voor ten zuiden van de Zuider Esch van Eksloo op het zuidelijk Hooge Veld, te midden van eikenhakhout, onder ten hoogste 0,5 M. keizand. Ook deze is van geringen omvang, evenals eene op het Zuider Veld van Eksloo. Eindelijk treft men bij Valthe nog een leenmassa aan, op het Kwabben Veld, van ongeveer 300 M. afmeting in alle richtingen die zich onder de Nieuwe Esch nog wat verder naar het zuid-oosten voortzet, en een kleiner ten zuid-oosten van het Kamper Veen.

---

[1]) Kuilen XLIII, XLIV en XLV liggen niet 50, doch 100 M. ten N.-W. van de rij XXXVIII tot XLII; kuil VII ligt 100 M. Z.-O. van XVII en 100 M. N.-O. van VIII. — Tusschen kuil XV en XVI, op een oppervlak van 484 M²., gerooide steenen, bleken, vrij wel gelijk die ten noorden van kuil XLV, $^1/_{24}$ in volume van de blokzandlaag uit te maken.

De vier laatste leempartijen liggen met de beide op het Noorder Veld en het Buiner Veld vrij wel in dezelfde richting van N.-W. naar Z.-O. achter elkander, doch gescheiden door groote tusschenruimten, waarin het keizand onmiddellijk rust op praeglaciaal gelaagd wit Rijn-zand. De onderlinge afstand is resp. 2, 3, 1, 2, 1,5 K. M. Behalve het kleine leemplekje op het Noorder Veld liggen al deze leemmassa's, hoewel zeer nabij den oostelijken rand, op de hoogste deelen van den Hondsrug.

Het gelaagd wit Rijn-zand is onder anderen te zien in een zandgroef op de Kleine Esch van Eksloo (onder ± 0,4 M. keizand), in een zandafgraving aan den noordelijken rand van laatstgenoemde Esch (onder 0,3 M. keizand) en op het Zuider Veld nabij den zuidelijken rand van de Achter Esch; dan bij de Valther Schans (onder 0,3 tot 0,4 M. keizand), in een zandgroef ten Oosten van het Kamper Veen (onder een even dikke laag keizand) en verder langs het veen tusschen Valthe en Weerdinge.

Het westelijk blokleem vormt daarentegen een lange en breede strook, die tusschen Ees en Emmen niet onderbroken schijnt te zijn en 1 tot 1,5 K. M. breed is; zij bereikt waarschijnlijk over haar geheele lengte een dikte van 2 tot 3 M. en is bedekt door 0,7 tot 1 M. keizand.

Het ontstaan van den Hondsrug naar de in de vorige mededeeling aangeduide hypothese kan aldus slechts met deze westelijke strook blokleem in verband worden gebracht. Andere thans waargenomen feiten doen mij evenwel daarnaast aan factoren denken, die bij de vorming van den Hondsrug misschien nog belangrijker rol gespeeld hebben.

Ook buiten den Hondsrug, tot Hoogeveen toe, wordt namelijk de ondergrond gevormd door het praeglaciaal Rijn-diluvium. In het Eester Veen ligt het weder onder een ten hoogste 1 M. dikke laag keizand. In het Elders Veld tusschen Schoonoord en Schoonloo is het praeglaciaal zand wegens innige vermenging met een deel der bovenlaag grijsachtig geel gekleurd; het voorkomen van veel gerolde keitjes van wit kwarts en lydiet, daarin herhaaldelijk tot 2 M. diepte waargenomen, laat erkennen, dat men ook hier hoofdzakelijk met oude Rijn-alluvia te doen heeft, die later vermengd zijn geworden met de grondmoraine. Te Schoonloo neemt men in een zandgroef een soort gemengd diluvium waar; rolsteentjes van wit kwarts en lydiet liggen er in het zand naast Scandinavische granieten. Blokleem komt in deze streek slechts in kleine partijen voor, zooals op 1.5 K.M. ten Z.-W. van Schoonloo.

Te midden van het Eester Veen, op 4 K.M. afstand juist ten zuiden van Westdorp, verheft zich, gelijk een vulkanisch eilandje boven de

zee, op volkomen effen terrein een ronde heuvel. Met een basis van ongeveer 30 M. middellijn en circa 5 M. hoog, doet hij aan een zeer grooten grafheuvel denken; het is de bekende Brammershoop.

De samenstelling van dezen heuvel laat evenwel niet de voorstelling toe, welke men op den eersten blik zou geneigd zijn zich te maken, dat men met een werk van menschenhand te doen heeft. Hij bestaat namelijk uit wit kwartszand met gerolde keitjes van wit kwarts en lydiet, hetzelfde praeglaciaal Rijn-zand, dat ook den ondergrond der omgeving vormt, met een slechts 0,2 tot 0,5 M. dikken mantel van glaciaal keizand.

Nog minder dan bij den Hondsrug gaat het hier aan, het ontstaan der verheffing aan opstuwing door het voortschuivend ijs te verklaren; de beweging zou dan van alle kanten naar dat eene punt moeten zijn gericht geweest. Het komt mij voor, dat slechts door een daarboven gelegen hebbend druk-minimum van het ijs, vermoedelijk ontstaan na een *Gletschermühle* in de periode van het afsmelten, te verklaren is, hoe alleen daar, als een eilandje, de bodem is opgeperst geworden.

Niet onwaarschijnlijk wordt het nu, dat men ook de oppersing van het praeglaciaal Rijn-zand in den Hondsrug voor een deel, en wellicht het grootste deel, aan een dergelijk druk-minimum, ontstaan na een grooten smeltwaterstroom, die zich aan de oppervlakte van het ijs in de richting van het N.-W. naar het Z.-O. had ingesneden, of wel aan een aldus gerichten barst, heeft toe te schrijven.

Scheikunde. De Heer Lobry de Bruyn biedt, ook in naam van den Heer W. Alberda van Ekenstein, een mededeeling aan over: *„Formaldehyd(methyleen)-derivaten van suikers en glucosiden."*

In eene vroegere mededeeling [1]) hebben wij reeds gemeld dat formaldehyde in waterige oplossing met sommige suikers ingedampt, op deze laatsten inwerkt. Zulks bleek uit de belangrijke veranderingen in draaiing. Wij hebben toen tevens opgemerkt dat het toen ter tijde nog niet gelukt was gekristalliseerde verbindingen uit de stroperige reactieproducten te isoleeren. Deze tronwens vallen bij indampen met veel water weer gemakkelijk uiteen, zoodat de zuivere suikers terugblijven. [2])

Tollens had ongeveer ter zelfder tijd [3]) een gekristalliseerde methy-

[1]) Verslagen **9**. 375 (1900).

[2]) Ruff en Ollendorff, Ber. **32**. 3236 (1899), hebben sommige suikers uit verschillende hydrazinen door indampen met formaldehydoplossing geregenereerd.

[3]) Berichte **32**. 2585 (1900). Zijne proeven waren eenige jaren vroeger begonnen.

leenglucose bereid door een oplossing van glucose in formaline te mengen met zoutzuur en azijnzuur en het mengsel eenige maanden te laten staan. Hij verkreeg een monoformal-derivaat met een nog krachtig reduceerend vermogen tegenover FEHLING's proefvocht. Andere suikers gaven hem een negatief resultaat.

Bij het voortzetten van onze proeven bleek het nu, dat meer bestendige verbindingen van blijkbaar anderen aard als die welke in bovenbedoelde stropen voorkomen, zich vormen indien men de droge suikers met gepolymeriseerd formaldehyd (trioxymethyleen) samensmelt. Het draaiend vermogen blijkt dan sterk gewijzigd en het reduceerend vermogen belangrijk verminderd; dit laatste bereikt, na koking met verdund zuur, weer bijna het voor den suiker geldend bedrag. Hieruit volgt dat bij de inwerking van den suiker met het formaldehyd de aldehydgroepen verdwijnen.

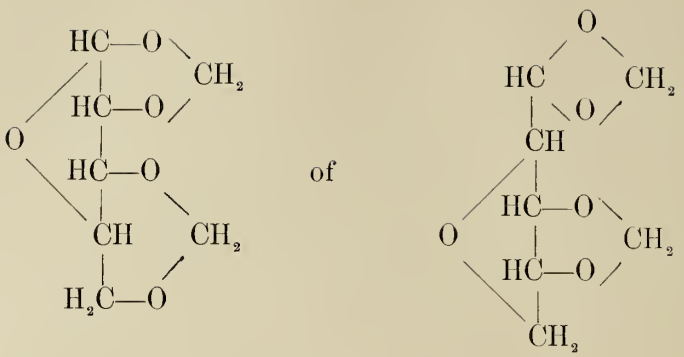
Het gelukte nu bij meerdere suikers (en glucosiden) gekristalliseerde of constant kokende verbindingen af te zonderen, door de gesmolten massa in zwavelzuur van verschillende concentratie of in phosphorzuur te brengen en de vloeistof daarna met een organisch oplosmiddel (bijv. chloroform) uit te schudden; de diformalverbindingen gaan dan daarin over. In sommige gevallen ontstaan gelijktijdig monoformalderivaten die in water en alcohol gemakkelijk, in chloroform moeilijk oplosbaar zijn en zich dus in dit opzicht omgekeerd verhouden als de diformalderivaten.

Beide, de di- zoowel als de monomethyleensuikers, werken niet meer reduceerend op FEHLING's proefvocht en verhouden zich tegenover phenylhydrazine indifferent; de carbonylgroepen zijn dus bij de inwerking van 't formaldehyde verdwenen. Na koking met verdunde zuren treedt het reductievermogen weer op. Deze stoffen moeten dus in de eerste plaats worden opgevat als glucosiden, afgeleid van het in vrijen toestand onbekende methyleenglycol $CH_2(OH)_2$ [1]). Tot de vorming van de diformal-derivaten hebben dan verder twee der alcoholische hydroxylgroepen van het suikermolecule medegewerkt.

In formalmethyleenxyloside en -arabinoside is een hydroxylgroep niet meer aanwezig; azijnzuuranhydride en benzoylchloride toch werken op deze stoffen niet in. Aangezien nu blijkens de analyse twee mol. water zijn uitgetreden, kan men voor de genoemde pentosederivaten bijv. de volgende constitutieformules opstellen:

---

[1]) Het door TOLLENS (l. c.) verkregen methyleenglucose werkt nog sterk reduceerend; het kan dus, naar het ons voorkomt, niet, zooals TOLLENS doet, opgevat worden als een glucoside; blijkbaar hebben alleen twee alcoholgroepen van de glucose tot zijne vorming meegewerkt.



of

Diformalxylose (C_7 H_{10} O_5) kristalliseert zeer fraai uit benzol of benzine; smeltpunt 56°—57°, $[\alpha]_D$ (2% opl. in methylalcohol) = + 25°,7; gemakkelijk sublimeerbaar.

Diformalarabinose is een eenigszins olieachtige kleurlooze vloeistof, in 't vacuum onontleed destilleerbaar met een kookpunt van 155° bij ± 32 m,m. druk. $[\alpha]_D$ (2% opl. in methylalc.) = — 16°.

Uit glucose kan door het boven aangegeven onderscheid in oplosbaarheid een stroopachtig diformal-derivaat worden gescheiden van een vaste monoformalverbinding. Beide stoffen reduceeren niet en werken niet met phenylhydrazin. Het is waarschijnlijk dat zij mengsels zijn; de laatste stof toch, hoewel kristallijn, bezit geen scherp smeltpunt (140—150°) en geeft bij de analyse geen bevredigende cijfers; zij kon echter tot nu toe niet door omkristallisatie in meerdere stoffen worden gescheiden. Het diformalderivaat, gedurende vele maanden met oplosmiddelen in aanraking gelaten, bleef stroopachtig.

Beide verbindingen bevatten nog een of meer vrije hydroxylgroepen; de reactieproducten, door middel van azijnzuuranhydride en benzoylchloride verkregen, waren tot nu toe niet tot kristallisatie te brengen.

Zij zijn voor gisting niet vatbaar, verhinderen echter niet de gisting van gelijktijdig aanwezige glucose maar verlangzamen ze alleen.

Het gelijktijdig ontstaan van verschillende isomere mono- en diformalglucosiden kan, zooals gemakkelijk is in te zien, het onbevredigend resultaat verklaren.

De galactose gaf producten vergelijkbaar met die verkregen uit de glucose. Het ondnidelijke kristallijne methyleengalactoside (monoformalderivaat) is echter blijkbaar een zuiver lichaam, het smeltpunt toch van 203° bleef constant: $[\alpha]_D$ (in 2% waterige opl.) = + 124°.8. Het wordt echter nog nader onderzocht.

Fructose geeft een goed kristalliseerend formalmethyleenfructoside; bij zijne bereiding moet men gebruik maken van een zwavelzuur van 50%. 't Smpt. is 92°, $[\alpha]_D$ (2% wat. opl.) = — 34°.9.

d-Sorbose geeft een derivaat met een smpt. van 54° en een $[\alpha]_D$ (2% opl. in water) = — 25°, rhamnose een met een smpt. van 76°, en een $[\alpha]_D$ [0.4% opl. in water) = — 18°; ook mannose geeft een kristallijn derivaat.

De (mono)methyleenglucosiden ontleenen nog een zeker belang aan de analogie welke zij krachtens hunne eigenschappen vertoonen met de gewone rietsuiker. Evenals de laatste uit glucose en fructose zijn zij, ook onder verlies der twee carbonylgroepen, ontstaan uit twee aldehyden waarnit een mol. water is uitgetreden. Het reductievermogen is verloren gegaan; tegenover phenylhydrazine zijn zij indifferent geworden. Echter door koking met verdunde zuren worden de componenten onder wateropname gemakkelijk teruggevormd.

Het kan geenszins verwonderen dat de methylglucosiden, evengoed als de hexieten, de oxyzuren en de suikers, in staat zijn zich met formaldehyd te condenseeren. Reeds bij 't samensmelten der gepoederde glucosiden met droog trioxymethyleen ontstaan zij overvloedig.

Goed gekristalliseerd werden de formalderivaten verkregen van methylmannoside [smpt. 127°, $[\alpha]_D = + 10°.5$], van β-methyl-*d*-glucoside [smpt. 136°, inactief], van α- en β-methyl-*d*-galactoside.

De derivaten van α-methyl-*d*-glucoside en van amyl- en aethyl-*d*-glucoside zijn dikke vloeistoffen.

Het is opmerkelijk dat saccharose samengesmolten met trioxymethyleen gesplitst wordt, zoodat een mengsel ontstaat van formalderivaten van glucose en fructose, waarnit de laatste kristallijn werd afgescheiden.

Scheikunde. — De Heer Lobry de Bruyn biedt, ook in naam van den Heer J. W. Dito, eene mededeeling aan: „*De kookpuntskromme voor het systeem: hydrazine + water*".

In een vorig „Verslag" [1]) heeft de Heer Dito de resultaten van de bepalingen der dichtheden van mengsels van hydrazine en water medegedeeld; uit de cijfers bleek, dat eene maximumdichtheid volkomen (of althans bijna volkomen) overeenkomt met de samenstelling $N_2 H_4 H_2O$. Aan het einde van die noot werd nog medegedeeld, dat zou worden getracht de kookpuntskromme van het systeem hydrazine + water te bepalen.

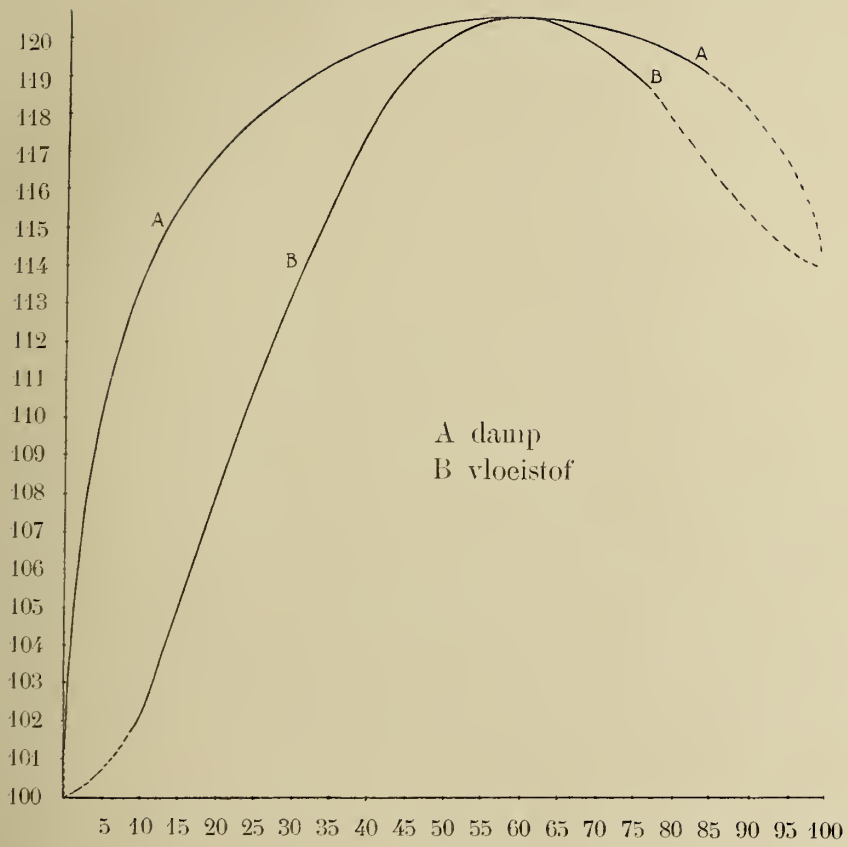
Wij hebben ons nu in den laatsten tijd met die bepaling bezig ge-

[1]) Vergad. van 19 April 1902, p. 838.

houden; het resultaat er van is in de volgende tabel en de bijbehoorende kromme neergelegd

Hoeveelh. v. h. mengsel en barometer.	Temp.	Aantal mol. N_2H_4 op 100 mol. vloeistof.	damp.
	102.2	9.4	0.18
300 grm. 755.5 ↓	104.6	14.2	
"	105.9		1.6
"	107.45	19 5	2.7
"	109.15		3.9
"	111.0		6.2
"	114.95	34.0	13.8
"	117.95	41.7	25.0
85 gr. 768.0	118.6	42.9	30.3
"	119 2	45.2	34.9
"	119.8	50.3	41.7
38 gr. 770.8	120.2	51.8	44.6
"	120.35	53.3	48.75
"	120.45	54.8	52 8
"	120.5	56.0	53 5
	[120°5	58.5	58.5]
771.1	120.25	62.5	
"	120.25	65.8	72
"	119.9	68.3	75.5
"	119.5	72.7	81
"	119.25	73.6	83.7
50 gr. " ↑	118.8	76	

Vooraf ga de opmerking dat de verkregen getallen, voornamelijk die welke betrekking hebben op de mengsels met hoog hydrazinegehalte, niet die nauwkeurigheid kunnen bezitten, welke bij andere mengsels bereikbaar is. Vooreerst is het vrije hydrazine eene kostbare stof; het werken met eene groote hoeveelheid, noodig voor het nauwkeurig bepalen eener kookpuntskromme, eischt dus niet onbelangrijke uitgaven. Dan zijn het vrije hydrazine zoowel als de mengsels er van



met weinig water (ook het „hydraat" $N_2 H_4 . H_2O$) zeer hygroscopisch en bovendien gemakkelijk oxydeerbaar door de zuurstof van de lucht. Bij de bepaling door titratie van het hydrazinegehalte van de vloeistof en den gecondenseerden damp was contact met den atmosfeer onmogelijk te vermijden. Er werd hierbij zoo te werk gegaan dat telkens, na afdestillatie van een zekere hoeveelheid (bij de hoogere concentratie's 10 à 20 c.cM.) er gelijktijdig twee portie's (3 à 4 droppels) van den gecondenseerden damp en van het residu werden gebracht in vooraf gewogen weegfleschjes met $\pm$ 5 c.cM. water. Er moest noodzakelijkerwijze wegens de vele wegingen een zekere tijd verloopen tusschen het nemen der monsters en de titratie, iets wat, daar in de fleschjes ook een weinig hydrazinedamp met lucht gemengd aanwezig was, van invloed moet geweest zijn. Een en ander verklaart, dat de overeenstemming der telkens in duplo uitgevoerde bepalingen dikwijls te wenschen overliet; verschillen, een enkele maal gaande tot 2 mol. per 100, komen voor. Eindelijk ligt een bron van fouten in de omstandigheid, dat, wegens de vele wegingen en titratie's, de

bepalingen op meerdere dagen moesten worden uitgevoerd, zoodat bij verschillende barometerstanden is gedestilleerd.

Toch veroorloven de resultaten zeer goed een kromme te construeeren waarvan het regelmatig verloop een waarborg is dat de waargenomen getallen het geheele verschijnsel met een zekere nauwkeurigheid uitdrukken. Juistere resultaten zijn, zooals gezegd, alleen te verkrijgen door herhaling der proeven met grootere hoeveelheden hydrazine [1]).

Een interessant resultaat onzer proeven ligt in het bewijs dat het hydrazine-hydraat volstrekt niet, zooals men tot nu toe heeft aangenomen, een chemische verbinding $N_2H_4.H_2O$ voorstelt met een constant kookpunt van $\pm$ 120°. Eigenlijk is dit resultaat, vooral ook na de proeven van KNIETSCH over het systeem zwaveltrioxyd + water [2]), niet opvallend. De neiging tusschen SO_3 en H_2O om zich samen te binden is grooter dan die van N_2H_4 en H_2O. Waar nu de kookpuntskromme voor het systeem zwaveltrioxyd + water een maximum vertoont niet behoorende bij de verbinding H_2SO_4 maar bij een mengsel van 98,5 % H_2SO_4 en 1,5 % H_2O, daar kan het geenszins verwonderen dat bij het systeem hydrazine + water het maximum eveneens verwijderd ligt van de samenstelling $N_2H_4.H_2O$. Men ziet uit deze cijfers dat eene vloeistof kokende bij 119°.8 en met ongeveer de samenstelling 50 mol. N_2H_4 + 50 mol. H_2O, een damp afgeeft die $\pm$ 42 mol. N_2H_4 en 58 mol. H_2O bevat, terwijl een damp van ongeveer de samenstelling $N_2H_4.H_2O$ wordt afgegeven bij $\pm$ 120°.4 door eene vloeistof welke $\pm$ 54 mol. N_2H_4 en 46 mol. H_2O bevat.

Uit het verloop der kromme blijkt dat een maximum kookpunt van $\pm$ 120°.5 behoort bij een vloeistof met $\pm$ 58 mol. N_2H_4. De proef heeft geleerd dat een mengsel van $\pm$ 58.5 mol. N_2H_4 en 41.5 mol. H_2O bij 760 m.m. druk constant kookt bij 120°.1. In de tabel hebben wij dus voor 771 m.m. 120°.5 ingevuld.

In het verloop der eerste helft der kromme komt ook duidelijk het door CURTIUS waargenomen verschijnsel te voorschijn, het feit n.m. dat bij 't koken van verdunde hydrazineoplossingen eerst bijna uitsluitend water overdestilleert terwijl toch het kookpunt niet onbelangrijk stijgt. Men mag aannemen dat voor het omgekeerde geval:

[1]) CURTIUS deelt mede dat meer geconcentreerde hydrazineoplossingen bij 't koken bij gewonen druk het glas aantasten. Bij de gewone glasapparaten (fractionneerkolf en glazen koeler), welke wij hebben gebruikt, was eene inwerking op het glas, ook van de zeer geconcentreerde oplossingen, niet merkbaar.

[2]) Ber. **34**. 4088 (1901).

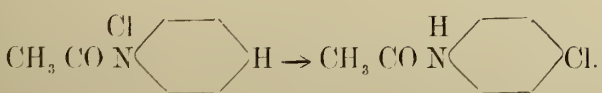
veel hydrazine en weinig water, hetzelfde geldt; om de aangegeven reden hebben wij zulks niet kunnen vaststellen.

Met de bepaling der viscositeit van het systeem: hydrazine + water houdt een onzer (Dito) zich reeds bezig, terwijl in samenwerking met Prof. Ernst Cohen, reeds meerdere maanden geleden proeven over het electrolytisch geleidingsvermogen van datzelfde systeem en van oplossingen van zouten in hydrazine zijn aangevangen [1]).

Scheikunde. — De Heer Lobry de Bruyn biedt, namens Dr. J. J. Blanksma, eene mededeeling aan over: *„De intramoleculaire verschuiving bij halogeenacetaniliden en hare snelheid."*

Reeds vroeger [2]) werd er de aandacht op gevestigd dat de gemakkelijke bromeering, nitreering, sulfoneering enz. van phenol- en anilinederivaten kan verklaard worden door aan te nemen, dat daarbij eerst het halogeenatoom of de groepen NO_2 of SO_3H in de zijketen treden, en daarna door intramoleculaire verschuiving overgaan naar de kern. Hoewel nu reeds een groot aantal verbindingen bekend zijn met groepen gebonden aan N of O, die onder den invloed van bepaalde agentia naar de kern overspringen, was tot nu toe voor deze gevallen niet met volkomen zekerheid bewezen, dat men hier werkelijk met een verschuiving van atomen of groepen in een molecule te doen heeft, en niet met eene reactie waaraan meerdere moleculen deelnemen, iets wat volgens sommigen [3]) niet onwaarschijnlijk is. Om dit te onderzoeken was het noodzakelijk de reactiesnelheid te weten. Verliep de reactie monomoleculair dan had men werkelijk met een intramoleculaire verschuiving te maken; was zij bimoleculair dan gold het eene dubbele omzetting tusschen twee moleculen.

Als geschikt voorbeeld voor dit onderzoek werd mij door prof. Lobry de Bruyn gewezen op de door Bender [4]) ontdekte omzetting van het acetylchlooranilid in parachlooracetanilid onder den invloed van zoutzuur.



Zooals bekend, kan men het chloor in acetylchlooranilid titrimetrisch bepalen door de hoeveelheid jodium, die zich afscheidt na

[1]) Zie Recueil **15**, 179.
[2]) Versl. Kon. Akad. 25 Jan. en 29 Mrt. 1902.
[3]) Armstrong, Journ. Chem. Soc. **77**. 1053.
[4]) Ber. **19**. 2273. Slossen Ber. **28**. 3265.

toevoeging van K I in azijnzure oplossing; het *p*-chlooraceet-anilid reageert niet met K I:

$$C_6 H_5 NCl CO CH_3 + 2 H I = C_6 H_5 N H CO CH_3 + HCl + I_2.$$

Het acetylchlooranilid werd bereid volgens de opgave van Chattaway en Orton [1]) door acetanilid te schudden met een chloorkalkoplossing die kaliumbicarbonaat bevatte. Men ziet hierbij, dat na ongeveer $^1/_2$ à 1 minuut het acetanilid bijna geheel is opgelost; na enkele minuten scheidt zich dan het acetylchlooranilid in kristallijnen toestand af. Chattaway en Orton geven aan, dat deze verbinding instabiel is en spontaan langzaam zich omzet in *p*-chlooracetanilid. Bij nader onderzoek bleek mij, dat de oorzaak hiervan moet gezocht worden in den invloed van het zonlicht. Zoo was deze stof geheel overgegaan in *p*-chlooracetanilid na 14 dagen belichting (14-28 Mei) bij bewolkte lucht, terwijl dezelfde stof op een helderen Junidag in een dag totaal was omgezet. Op dezelfde wijze bleek, dat de analoge broomverbinding $C_6 H_5 N Br CO CH_3$ op een Junidag gedurende de middaguren in direct zonlicht na 3 à 4 uren zich totaal had omgezet; door belichting met gasgloeilicht na 70 uren; in diffuus daglicht was de omzetting na enkele dagen volledig, terwijl zoowel de chloor- als broomverbinding in het donker onveranderd bewaard konden blijven.

Men ziet dus dat Br en Cl gebonden aan N onder den invloed van het licht naar de kern verspringen. Bij het raadplegen der litteratuur werd gevonden, dat Bamberger [2]) reeds had aangetoond, dat phenylnitramine door 't zonlicht wordt omgezet in *o*- en *p*-nitraniline, terwijl hem ook gebleken was, dat nitrosophenylhydroxylamine door direct zonlicht zeer snel wordt ontleed, soms zelfs explodeert. De reactie heeft hier een meer samengesteld verloop; het eerste stadium van het proces is waarschijnlijk de verspringing van de NO-groep naar de kern.

Onlangs heeft Knipscheer [3]) aangetoond, dat azoxybenzol door direct zonlicht wordt omgezet in *o*-oxyazobenzol.

Wij zien dus, dat Br, Cl, NO_2, NO en O, gebonden aan N onder den invloed van zonlicht van de zijketen naar de kern verspringen en met een waterstofatoom van plaats verwisselen [4]).

In de vorige mededeeling (l. c.) werd nog op de analogie van de

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **79**. 278.

[2]) Berichte **27**, 364, 1554, **34**, 66.

[3]) Versl. Kon. Akad. 31 Mei 1902.

[4]) Voor phenolderivaten met atomen of groepen aan de O gebonden zijn nog geen lichtproeven genomen, het is waarschijnlijk, dat het zonlicht ook hier invloed zal hebben op de verspringing van atomen of groepen van de zijketen naar de kern, zoodat men bij de bereiding daarop zal hebben te letten.

CH_3-groep met NH_2 en OH gewezen. Men ziet hier nu echter een verschil optreden. Terwijl toch het zonlicht bij NH_2-derivaten het intreden van atomen of groepen in de kern bevordert, ontstaan juist bij CH_3-derivaten, bijv. bij bromeering en chloreering van tolnol, in het zonlicht verbindingen met Br en Cl in de zijketen [1]).

Er moge hier nog even worden gewezen op de proeven van Srpek [2]) en Errara [3]) die bewezen hebben, dat door chloreeren van parabroomtoluol naast het *p*-broombenzylchloride ook *p*-broombenzylbromide ontstaat; hier treedt dus het broom uit de kern en wordt in de zijketen ingevoerd [4]). Deze kwestie verdient een nader onderzoek.

De bepaling der reactiesnelheid werd nu door mij [na meerdere voorproeven, welke o. a. leerden dat de omwisseling van Cl tegen H door zuren katalytisch zeer wordt bevorderd] op de volgende wijze uitgevoerd. Het acetylchlooranilide (3 à 4 gr.) werd opgelost in 100 gr. ijsazijn (100 %), daarna werden 10 cc. zoutzuur, bevattende 2,9127 gr. HCl, toegevoegd en eindelijk werd met water aangevuld tot 500 cc. Deze oplossing werd gebracht in een zwarte flesch en in een thermostaat op 25° gehouden. Nadat de temperatuur van 25° was bereikt werden 50 cc. uit de flesch gepipetteerd. Deze werden gebracht in 100 cc. water om de reactie te doen ophouden, daarna werd overmaat eener KI-oplossing toegevoegd en de hoeveelheid jodium die zich afscheidde met een thiosulfaat-oplossing (0,150 N) getitreerd. Hierbij werden de volgende resultaten verkregen:

t in uren.	cc. $Na_2S_2O_3$.	k.
0	49.3	
$^1/_2$	42	0.160
1	35.6	0.162
$1^1/_2$	30.25	0.163
2	25.75	0.162
$2^1/_2$	21.8	0.163
3	18.5	0.160
4	13.8	0.160
6	7.3	0.160
8	4.8	0.162

Door toepassing van de formule voor de monomoleculaire reactie $k = \frac{1}{t} l \frac{A}{A-x}$ vindt men waarden voor k die als constanten mogen beschouwd worden.

[1]) Schramm, Ber. **18**, 608.
[2]) Monatsh. f. Chem. **11**, 431.
[3]) Gazz. Chim. Ital. **17**, 202.
[4]) Cf. Hantsch, Ber. **30**, 2334. Thöl en Eckel, Ber. **26**, 1104.

Hiermede is dus bewezen, dat de reactie werkelijk monomoleculair is en men dus te doen heeft met een werkelijke intramoleculaire atoomverschuiving.

Werden in plaats van 10 cc., 20 cc. zoutzuur toegevoegd, dan werd voor k gevonden [als gemiddelde van een achttal waarnemingen] 0.610; de snelheid is dus door de dubbele hoeveelheid zoutzuur bijna vier maal zoo groot geworden. Werd in plaats van zoutzuur, zwavelzuur genomen in dezelfde concentratie als het boven gebruikte zoutzuur, dan was de omzetting zeer langzaam, terwijl een goede constante niet gevonden werd (begin: cc. $Na_2S_2O_3 = 32.8$, na 24 uren = 29 cc.).

In ijsazijn (99 à 100 %) verloopt de reactie buitengewoon veel sneller, zoodat toevoegen van zeer weinig zoutzuur voldoende is om de omzetting volledig teweeg te brengen.

De stof werd weer opgelost in ijsazijn en daaraan werden 3 cc. zoutzuurhoudend ijsazijn toegevoegd (gemaakt door HCl in ijsazijn te leiden). De hoeveelheid HCl toegevoegd aan 500 cc. ijsazijn-oplossing was slechts 13.5 mg. [Dus nog niet $^1/_{200}$ van de hoeveelheid HCl aanwezig in de proef met waterig azijnzuur].

Het verloop van de reactie was als volgt.

t in uren	cc. $Na_2S_2O_3$
0	30.3
$^1/_2$	29.7
1	28
$1^1/_2$	24
2	22.6
$2^1/_2$	19.8
3	17.2
$3^1/_2$	14.2
4	12.4
$4^1/_2$	10.5

Berekent men hieruit k volgens de formule $k = \frac{1}{t} l \frac{A}{A-x}$ dan ziet men, dat hij voortdurend toeneemt; zulks wijst er op, dat de hoeveelheid van den katalysator grooter wordt. Inderdaad werd bij herhaling van de proef, na afloop van de reactie, meer HCl (als Ag Cl gewogen) gevonden, dan correspondeerde met de toegevoegde hoeveelheid zoutzuur.

Stelt men bovenstaande getallen nu graphisch voor, dan ziet men duidelijk, dat men hier met een door vermeerdering van den katalysator versnelde reactie te doen heeft [1]). Bij de proef met 20 %

[1]) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. Bd. II, T. II, 266.

azijnzuur is eene geringe vermeerdering van de relatief groote hoeveelheid HCl niet merkbaar.

Ook indien men geen zoutzuur toevoegt, maar de oplossing in ijsazijn in donker laat staan krijgt men hetzelfde type van verloop der reactie. Zoo werden van eene oplossing in ijsazijn 10 c.c. telkens na een dag getitreerd met

13. 12. 9. 6,7 3,7 2,6 1,5 en 1 c.c. $Na_2 S_2 O_3$

getallen waarin zich ook weer het karakter van eene katalytisch versnelde reactie openbaart. Hieruit blijkt ook nog, dat niet de ijsazijn de reactie doet intreden en voortgaan, maar dat de uit het product gevormde katalysator de omzetting teweeg brengt; in het eerste geval zou eene constante moeten kunnen berekend worden met behulp der formule geldende voor monomoleculaire reacties.

Wij hebben dus hier een geval geheel analoog aan de door Ostwald aangegeven zelfontleding van alkylzwavelzuren en van nitrocellulose; deze wordt bij beide zooals bekend, door toevoeging van een weinig $K_2 CO_3$ of $Ca CO_3$ tegengegaan.

De reactie in alcohol verloopt op dezelfde wijze; bij verwarming op het waterbad kan zij, zooals Chattaway en Orton reeds melden, zoo heftig worden, dat de alcohol begint te koken. Door toevoeging van een spoortje $Na_2 CO_3$ kan men dit tegengaan, iets wat door Armstrong (l. c.) is geconstateerd.

Wij zien dus:

1°. dat de omzetting van acetylchlooracetanilid in *p*-chlooracetanilid verloopt als eene monomoleculaire reactie, en dat zij dus eene werkelijke intramoleculaire atoomverschuiving voorstelt. Zij kan dus geheel worden vergeleken met de door van Dam en Aberson [1]) bestudeerde verschuiving der bromamiden onder den invloed van alkaliën.

2°. dat Br, Cl, NO_2, NO, en O gebonden door N onder den invloed van het zonlicht met een in de kern aanwezig H-atoom van plaats verwisselen.

3°. dat de omzetting van acetylchlooracetanilid in alcoholische of azijnzure oplossing het gevolg is van het ontstaan van een katalysator (HCl) waardoor de reactie (vooral in 't zonlicht) hoe langer hoe sneller verloopt; zulks kan door toevoegen van een spoortje natriumcarbonaat of -acetaat worden tegengegaan, omdat daardoor de katalysator wordt weggenomen.

Het onderzoek zal in meerdere richtingen worden voortgezet.

---

[1]) Recueil **19.** 318 (1900).

Experimenteele Psychologie. — De heer WINKLER biedt aan voor de bibliotheek, de onder zijn leiding bewerkte dissertatie van Dr. N. J. A. FRANCKEN en geeft de volgende toelichting: *„Over eenige veranderingen die het waarnemen der leerlingen ondergaat tijdens hun verblijf aan de scholen voor middelbaar, voorbereidend hooger en voortgezet lager onderwijs."*

In aansluiting aan een gedachte van BINET [1]) heeft de heer FRANCKEN [2]) door 505 leerlingen der H. B. S., Gymnasium en der kweekschool voor onderwijzers opstelletjes laten maken, 253 over een photo van den voorkant van het nieuwe muntbiljet van tien gulden, 252 over een gele theeroos in een vaasje. De lezing dezer opstellen leert, dat daarin twee groote groepen te onderscheiden zijn.

De opstellen, die tot de eerste groep behooren zijn analyseerende opstellen. Daarin wordt door den schrijver het gegeven onderwerp opgelost in de détails, die er aan zijn te zien, en aan de hand dezer détails worden zeer verschillende, deels subjectieve, deels zakelijke beschouwingen vastgeknoopt.

Deze opstellen noemt FRANCKEN opstellen van *détailbeschrijvers*.

De opstellen, die tot de tweede groep behooren, zijn opstellen, waarin het gegeven onderwerp wordt opgevat als één geheel, dat het uitgangspunt wordt van deels subjectieve, deels zakelijke beschrijvingen, terwijl de détails geheel worden verwaarloosd.

Deze opstellen noemt hij opstellen van *geheel-aanschouwers*.

Dientengevolge rangschikt hij het waargenomen materiaal in 10 groepen.

Groep A. bevat hen, die niets opschrijven.

I. *Geheelaanschouwing.*

Groep B. bevat hen, die het gegeven voorwerp noemen zonder meer.

Groep C. bevat hen, die het gegeven voorwerp als geheel opvatten en daaraan *subjectieve* (persoonlijke) associaties vastknoopen.

Groep D. bevat hen, die het gegeven voorwerp als geheel opvatten en daaraan *zakelijke* associaties vastknoopen.

Groep E. bevat hen, die het gegeven voorwerp als geheel opvatten en daaraan allerlei, zoowel *persoonlijke* als *zakelijke*, associaties vastknoopen.

---

[1]) H. BINET, La description d'un objet. l'Année Psychologique. 1897.

[2]) N. J. A. FRANCKEN, Over eenige veranderingen enz. Diss. Inaug. Amsterdam 1902.

II. *Détailbeschrijving.*

Groep F_1. bevat de opsommende — maar foutieve — détailbeschrijving.

Groep F_2. bevat de correcte opsommende détailbeschrijving.

Groep G. bevat détailbeschrijving, en telkens aan détails vastgeknoopte *subjectiere* associaties.

Groep H. bevat détailbeschrijving en telkens aan détails vastgeknoopte *zakelijke* associaties.

Groep I. bevat détailbeschrijving en telkens aan détails vastgeknoopte, deels *persoonlijke*, deels *zakelijke* associaties.

Rangschikt men de opstellen volgens deze groepen dan blijkt:

1ste. dat het gegeven voorwerp invloed heeft op den aard der opstellen.

De zeer gedétailleerde photo wordt in 253 opstellen 81 keer of in 32% als geheel opgevat. Détailbeschrijving vindt 172 maal of in 68% plaats.

Bij de roos daarentegen treft men in 252 opstellen 152 maal of in 60.3% geheelaanschouwende opstellen aan en 100 maal of in 39.9% détailbeschrijvende [1]).

Een meer gedétailleerd onderwerp leent zich beter om er een détailbeschrijvend opstel van te maken.

2de. dat de aard der opstellen in de lagere klassen geheel anders is dan de aard der opstellen in de hoogere klassen.

In de lagere klassen (d. w. z. de 3 laagste der H.B.S., de 4 laagste van het gymnasium) vindt men op 256 opstellen, 80 of 31.3% door geheelaanschouwers, er 176 of 68.8% door détailbeschrijvers gemaakt. Van deze zijn er 126 over de photo van het muntbiljet; hiervan zijn er 18 of 14.1% door geheelaanschouwers en 108 of 85.8% door détailbeschrijvers gemaakt. Voorts zijn er 130 over de roos, en dan 62 of 47.7% door geheelaanschouwers en 68 of 52.4% door détailbeschrijvers gemaakt.

In de hoogere klassen (d.w.z. de twee hoogste klassen van H. B. S. en van Gymnasium en de Kweekschool) is dit geheel anders. Op 249 opstellen worden er 153 of 61.3% geheelaanschouwende en slechts 96 of 38.4% détailbeschrijvende opstellen gevonden. Van de opstellen over het muntbiljet zijn er 120, en dan 63 of 49.6% geheelaanschouwende en 64 of 50.4% détailbeschrijvende. Van die over de roos,

[1]) Francken. Diss. p. 65—70.

Opstellen gemaakt door 505 jongens gerangschikt volgens de 10 groepen.

		A		B		C		D		E		F_1		F_2		G		H		I		A—E Geheel aan waarde		F_1—I Detail bedrag aan	
	Aantal.	Aantal.	pCt.	Aantal.	pCt.	Aantal.	pCt.	Aantal.	pCt.	Aantal.	pCt.	Aantal.	pCt.	Aantal.	pCt.	Aantal.	pCt.	Aantal.	pCt.	Aantal.	pCt.	Aantal.	pCt.	Aantal.	pCt.
Lagere klassen.	**256**	**2**	0.85	**3**	1.2	**16**	6.3	**45**	17.6	**14**	5.5	**23**	9	**115**	44.9	**4**	1.6	**24**	9.4	**10**	3.9	**80**	31.3	**176**	68.8
Hoogere klassen.	**249**	**2**	0.8	**5**	2	**42**	19.2	**48**	19.2	**56**	22.5	**7**	2.8	**44**	17.6	**8**	3.2	**28**	11.7	**9**	3.6	**153**	61.3	**96**	38.4

122 in aantal, zijn 90 of 73.7% geheelaanschouwende en slechts 32 of 26.2% détailbeschrijvende gevonden. [1])

In de lagere klassen worden dus een groot aantal détailbeschrijvende opstellen gemaakt, in de hoogere klassen veel ($\pm$ 30% of $^1/_3$) minder.

Deze vermindering van détailbeschrijvende opstellen in de hoogere klassen is door Dr. FRANCKEN „*uitstooting der détailbeschrijvers*" genoemd.

Zij vindt plotseling [2]) plaats tegen de 4de klasse der H. B. S. en tegen de 5de klasse van het Gymnasium.

Vooral de eenvoudig opsommende détailbeschrijvende opstellen (F_1 en F_2) overwegen dus in de lagere klassen (54%). Deze verdwijnen en worden hoofdzakelijk vervangen door zoodanige geheelaanschouwende opstellen, die in het gegeven onderwerp slechts den aanloop zien voor allerlei successieve, deels subjectieve, deels zakelijke, associaties, zooals zij in groep E. vertegenwoordigd zijn.

Deze zijn met 5.5% in de lagere, met 22.5% in de hoogere klassen vertegenwoordigd. Deze E-opstellen zijn lange opstellen (gem. 117 woorden) [3]) die over alles en nog wat handelen, over allerlei zaken, zonder zaakrijk te zijn.

De beste opstellen, die, welke in groep H vallen, détailbeschrijvende opstellen, in welke elk détail wordt gewikt en gewogen, terwijl door onderlinge vergelijking der détails het geheel wordt opgebouwd zijn veel korter (gem. 90 woorden). Zij zijn echter ongeveer in gelijk getal in de lagere (9.4%) en in de hoogere klassen (11.2%) aanwezig. De vermindering der groep $F_1 + F_2$ van 53.9% in de lagere klasse, tot 20.4% in de hoogere wordt bijna geheel opgewogen door de toeneming van groep E, die van 5.5% tot 22.5% stijgt.

Dierkunde. — De Heer G. C. J. VOSMAER biedt een opstel aan „*Over den vorm van sommige kiezel-spicula bij Sponzen.*"

De overstelpende verscheidenheid die men aantreft bij de kiezelspicula der Sponzen heeft reeds lang de wenschelijkheid doen inzien om 1°. bepaalde spicula met bijzondere namen aan te duiden; 2°. de verschillende spicula in groepen in te deelen. De eerste poging in die richting is gedaan door BOWERBANK in 1858, later, in 1864 door hemzelf gewijzigd. BOWERBANK verdeelde (1864, p. 13) de spicula allereerst in "essential skeleton spicula" en "auxiliary spicula". Het

[1]) FRANCKEN, Diss. 70—95.
[2]) FRANCKEN, Diss. p. 88.
[3]) FRANCKEN, Diss. Tabel XIII en ff.

is duidelijk dat deze grondverdeeling niet op morphologische kenmerken steunt.

Sinds Kölliker (1864) gewezen heeft op de morphologische waarde van het centraal-kanaal — of liever van den centraaldraad („Centralfaden"), heeft Oscar Schmidt terecht zijn verdeeling der spicula gegrond op de aanwezigheid van een of meer zulke centraaldraden, welke ten slotte de assen van de spicula vertegenwoordigen. Schmidt onderscheidt (1870 p. 2—6) vier grondvormen van spicula:

1. „Die einaxigen Kieselkörper."

2. „Die Kieselkörper, deren Grundform die dreikantige reguläre Pyramide."

3. „Die dreiaxigen Kieselkörper."

4. „Die Kieselkörper mit unendlich vielen Axen."

Noch Gray (1873, p. 203—217), noch Carter (1875, p. 11—15, 30—34) hebben de fundamenteele waarde van Schmidt's systeem ingezien. De pogingen, door mijzelf aangewend, daarop te wijzen (1881 *a* en 1884, p. 146—168) hebben weinig uitgewerkt. Zoo verdeelden Ridley & Dendy (1887, p. XV) de spicula der Monaxonida in de eerste plaats in Megasclera en Microsclera, een indeeling die ten slotte overeenkomt met die van Bowerbank en van Carter. Sollas volgde zijn voorbeeld, niettegenstaande hij niet vergat dat het onderscheid verre van absoluut is. Zeer terecht merkt hij op (1888, p. LIII): „the microscleres and megascleres pass into each other by easy gradations, so that it is not possible to say where one ends and the other begins, indeed there would be a certain convenience in accepting a third division of intermediate or middle-sized spicules, which we might call mesosceleres."

Eindelijk, in 1889, wordt het systeem van Oscar Schmidt toegepast door Schulze & Lendenfeld. Zij onderscheiden „polyaxone, tetraxone, triaxone und monaxone Nadeln."

Het is niet mijn doel thans te spreken over triaxons en tetraxons; voor het oogenblik wensch ik slechts stil te staan bij zekere monaxons en sommige spicula tot nog toe meestal beschouwd als polyaxons.

In de groep der monaxons, d. w. z. spicula met een enkele as, kan men twee hoofd-afdeelingen maken naar gelang de ideale as al of niet in een plat vlak ligt. Het spreekt van zelf dat in het eerste geval de lijn, die de as voorstelt, kan zijn recht, gebogen, gegolfd etc. In het tweede geval blijkt die lijn een schroeflijn te zijn. [1]) De spicula

[1]) Natuurlijk zijn deze termen cum grano salis te nemen. Geen biologische formatie is ooit geheel mathematisch. Zoo kan de as van een gegolfd spiculum wel eens niet volkomen in een plat vlak liggen zonder echter in het minst te vergelijken te zijn met een schroeflijn.

welke onder de eerste groep vallen, stel ik voor *pedinaxons* [1]) te noemen, die van de tweede *spiraxons* [2]). Tot de pedinaxons behooren oxea, styli, tylostyli, sommige „amphidisci", sommige „toxa" enz. enz. Intusschen, ik wensch meer bepaaldelijk te handelen over de spiraxons.

Wederom kan men hier twee gevallen onderscheiden: (*α*) de schroef wordt gevormd door een lijn over het oppervlak van een cirkelcylinder of wel (*β*) over dat van een elliptische cylinder. De spicula van de eerste soort kunnen wij *α*-spiraxons noemen; hierbij is de helling van de schroeflijn meestal groot. De andere spicula zijn dan *β*-spiraxons; de helling van de schroeflijn is hier klein.

Laat ons eerst de *α*-spiraxons nader beschouwen. Tot deze groep behooren vooreerst de spicula bekend onder den naam van sigmaspirae, toxaspirae, spirulae enz.; verder zulke als meestal spirasters worden genoemd, en welke ten onrechte door de meeste spongiologen worden beschouwd als gewijzigde asters. Daaraan is, meen ik, Schmidt schuldig. „Eine blosse Modification dieser Kugelsterne," zegt hij (1870, p. 5,) „sind die Spiralsterne oder Walzensterne. Sie werden zwar in manchen Spongiën nur allein, d. h. nicht untermischt mit den Kugelsternen angetroffen (*Spirastrella cunctatrix* Sdt. *Chondrilla phyllodes* N.), häufiger aber, wie wir unten in die Specialbeschreibung (z. B. von *Sphinctrella horrida* N. und *Stelletta hystrix* N.) hervorheben werden, liegen alle Uebergänge von den normal centralen Sternen zu den gezogenen Spiralsternen vor." Ongelukkigerwijze heeft Schmidt zijn belofte niet gehouden; want in de beschrijving van *Sphinctrella horrida* vindt men er niets over, en *Stelletta hystrix* is geheel en al vergeten. Schmidt is derhalve in gebreke gebleven ook maar eenig bewijs voor zijn stelling te leveren, dat „Spiralsterne" gewijzigde „Kugelsterne" zijn. Desalniettemin is Schmidt's bewering algemeen aangenomen; ook ik heb mij daaraan schuldig gemaakt.

Sollas (1888 p. LXI) onderscheidt twee voorname serieën van (microsclera) spicula: "the radiate or astral, and the curvilinear or spiral". De eerste worden genoemd "asters", de tweede "spires". Nu verwekt het inderdaad eenige bevreemding wanneer wij verder lezen, dat de „asters" in twee subsecties worden verdeeld: "the true asters or euasters, and the streptasters or those in which the actines do not proceed from a centre but from a larger or shorter axis, *which is usually spiral*". Het ligt voor de hand te meenen dat die streptasters dan veeleer tot de "spires" zouden moeten worden gerekend. Zooveel is zeker, dat noch Sollas, noch eenig ander schrijver dringende argu-

---

[1]) πεδινός, plat, vlak.

[2]) σπεῖρα (lat. spira), iets dat gedraaid is.

menten hebben geleverd om den "spiraster te beschouwen als een wijziging van den "enaster". Wij kennen voorbeelden van zeer jonge studia van spirasters: zij bezitten steeds het gedraaide, schroeflijnvormige karakter. Maar geen voorbeeld is bekend van spirasters ontstaan uit of overgangen vormende tot ware asters. Het is waar dat zulke vermeende overgangen door sommige schrijvers worden vermeld; wij hebben daar intusschen vermoedelijk te doen met een verkeerde interpretatie, te wijten aan optisch bedrog. Zoo heeft bijv. SCHMIDT (1862 p. 45) een *Tethya bistellata* beschreven, welke behalve gewone asters, dubbele ("Doppelsterne") zon bezitten. LENDENFELD (1897 p. 55—58) heeft evenwel een *Spirastrella bistellata* beschreven, welke hij voor identiek houdt met SCHMIDT's *T. bistellata* en in welke hij vond dat de vermeende asters in werkelijkheid "spirasters" zijn. Te oordeelen naar de spicula welke ik vond in een authenthiek stuk van SCHMIDT's bovenvermelde Tethya, twijfel ik niet aan de juistheid van LENDENFELD's meening. Te recht verklaart LENDENFELD de vergissing van SCHMIDT voor een optisch bedrog, "da diejenigen Spiraster deren Axen im Preparat aufrecht stehen und daher verkürzt gesehen werden, häufig wie Enaster aussehen". . . . Nergens kan ik een bewijs vinden voor de stelling dat "spirasters" gewijzigde asters zijn; noch in de literatuur, noch in mijn preparaten. Integendeel alles wijst er op, dat het niet anders dan gedoornde *a*-spiraxons zijn. Het feit dat het in sommige gevallen moeielijk is zekerheid te verkrijgen, dat zij werkelijk schroefvormig gedraaid zijn, is geen bewijs tegen mijn bewering in het algemeen. Want in verreweg de meeste gevallen is het gedraaide karakter duidelijk genoeg, zooals o. a. blijkt indien men de bewuste spicula in het preparaat laat wentelen, terwijl men het door het mikroskoop bekijkt.

Laat ons de *voornaamste soorten* der *a*-spiraxons nu afzonderlijk beschouwen.

1. *Sigmaspira.*

SOLLAS geeft (1888 p. LXII) de volgende omschrijving van de sigmaspira: "a slender rod, twisted about a single revolution of a spiral". Hij voegt er aan toe dat het zich onder het mikroskoop kan voordoen in den vorm der letters C of S naar gelang van de richting waarin men het beschouwt. Van een verwanten vorm van spicula, de "toxaspira" zegt dezelfde schrijver, dat het is "a spiral rod in which the twist a little exceeds a single revolution. The pitch of the spiral is usually great and the spicule consequently appears bow-shaped when viewed laterally". . . . Het wil mij voorkomen dat het niet geheel juist is te beweren, dat het zich voordoen als een boog

in de eerste plaats hiervan afhangt of de „spiraal" (juister: de schroeflijn) iets meer is dan één winding.

Wanneer men bedenkt, dat de spicula in kwestie meestal zeer klein zijn, en dat dus zeer sterke vergrooting vereischt wordt om achter den waren vorm te komen, dan zal men licht inzien, dat het niet gemakkelijk is het aantal geheele windingen en gedeelten daarvan met juistheid te bepalen; hetzelfde geldt natuurlijk voor de helling, die de schroeflijn maakt. Ten einde nu hieromtrent zekerheid te verkrijgen heb ik wasmodellen gemaakt, waarvan de assen schroeflijnen zijn van verschillende helling en verschillende lengte, natuurlijk allen getrokken op een zelfde cirkelcylinder. De dikte van de wasmodellen heb ik gemaakt overeenkomstig de verhoudingen zooals die aan het spiculum worden waargenomen. Zulk een stel modellen moet nu zorgvuldig in projectie worden bestudeerd, hetgeen òf geschiedt door met één oog te zien, òf, hetgeen nog beter is, door schaduwbeelden te ontwerpen van de modellen in verschillenden stand. De aldus verkregen beelden moet men vervolgens vergelijken met de verschillende beelden, welke het mikroskopisch preparaat oplevert. Op die wijze leert men, dat 1° de boogvorm verkregen worden kan met modellen van minder dan één winding; 2° de C- of S-vorm nog met modellen van $1^1/_2$ winding. Dat hangt, behalve van de lengte van de schroeflijn *ook* af van de helling, zooals uit de volgende tabel blijkt [1]). (Zie pag. 172).

De definities van de sigmaspira en toxaspira moeten dus worden veranderd, of wel, wij moeten de onderscheiding in sigmaspira en toxaspira laten vallen. Uit de bovenstaande tabel blijkt, dunkt mij, dat het laatste verkieselijk is, waarbij de naam sigmaspira kan behouden blijven voor gladde, i.e. niet gedoornde α-spiraxons, van niet meer dan $1^1/_2$ winding.

Lendenfeld (1890 p. 425) heeft eene andere opvatting van de sigmaspira: „ein einfach spiralig gewundener oder bogenförmiger Stab". Hij schijnt dus twee soorten aan te nemen, in plaats van het spiculum te beschouwen als behoorende tot één soort, waarvan de vorm eenvoudig verschilt naar gelang van de richting waarin het wordt bekeken. Aangezien hij van zijn „spirul" zegt, dat dit spiculum „mehr wie einer Windung" heeft, zoo moet men aannemen dat Lendenfeld voor de sigmaspira niet meer dan één slag („Windung") stelt. Volgens het boven vermelde is deze opvatting onjuist.

---

[1]) C, S of ∧ beteekent: C-vorm, S-vorm of boogvorm duidelijk. ( ) beteekent onduidelijk, [ ] = zeer onduidelijk. Een — beteekent dat de bewuste vorm met de wasmodellen niet kan verkregen worden.

Aantal windingen.	Helling.											
	10°			20°			30°			40°		
2/3	C	—	--	C	[S]	(Λ)	C	[S]	Λ			
3/4	C	[S]	—	C	S	(Λ)	C	S	Λ			
5/6	C	(S)	[Λ]				C	S	Λ	C	S	Λ
1	[C]	(S)	[Λ]	(C)	S	Λ	C	S	Λ	C	S	Λ
1 1/6	—	[S]	(Λ)	(C)	S	Λ	C	S	Λ			
1 1/4	—	(S)	Λ	(C)	S	Λ				C	S	Λ
1 1/3	—	(S)	Λ	C	S	Λ	C	S	Λ			
1 1/2	—	(S)	Λ	(C)	(S)	Λ				C	(S)	Λ
1 3/4	—	[S]	(Λ)	—	[S]	Λ	—	—	Λ	—	[S]	Λ
1 5/6							—	—	Λ			
2	—	—	—	—	—	—				—	—	[Λ]

2. *Spirula.*

Ofschoon Carter geen bepaalde definitie heeft gegeven van de spirula, zoo is het toch duidelijk genoeg wat hij onder dien naam verstond. In zijn artikel over de „spinispirula" (1879 *a* p. 356) noemt hij het soort spiculum, dat hij vroeger (1875 p. 32) beschreven heeft als „sinuous subspiral", eenvoudig „the smooth form of this spirula" en verwijst naar een afbeelding van het spiculum voorkomende in „Cliona abyssorum" (1874, Pl. XIV, p. 33). Het woord spirula wordt door Carter klaarblijkelijk gebruikt als een afkorting voor spinispirula, niet als terminus technicus. Ridley & Dendy (1887 pp. XXI en 264) voeren den term spirulae in, synonym met spinispirulae van Carter, er bij voegende dat „these are more or less elongated, spiral or subspiral forms, which may be either smooth or provided with more or less numerous spines." Sollas (1888 p. LXII) voert de uitdrukking „polyspire" in voor spirula: „a spire of two or more revolutions"; maar hij voegt er bij dat hij geneigd is de uitdrukking spirula aan te nemen. In de lijst van Schulze & Lendenfeld (1889 p. 28) vinden wij een „spirul" omschreven als „spiral gewundene Nadel mit mehr als einer Windung". Het schijnt dus dat spirula door sommige schrijvers wordt gebruikt zoowel voor gladde als voor gedoornde spicula, terwijl andere dit punt onaangeroerd laten. Lendenfeld (1890 p. 426) stelt den naam voor uitsluitend voor gladde

spicula: „eine schlanke und glatte, spiralig gewundene Nadel, mit mehr wie einer Windung". Ik ben het in zooverre met LENDENFELD eens om deze beperking te maken, en zou onder spirula willen verstaan: een gladde *a*-spiraxon van minstens $1^3/_4$ winding.

3. *Spinispira.*

Zoolang de *a*-spiraxons glad zijn, kan men sigmaspirae en spirulae in den regel zonder moeite van elkaar onderscheiden. Daar zijn echter een aantal *a*-spiraxons, die gedoornd zijn. Deze zullen uit den aard der zaak het gewonden karakter minder duidelijk vertoonen, naarmate zij sterker gedoornd zijn. Het is dus niet praktisch hier op het aantal windingen of slagen kenmerken te gronden. Vooral niet omdat men alle mogelijke overgangen vindt. Liever stel ik daarom voor de gedoornde *a*-spiraxons den algemeenen naam spinispirae voor, waaronder dus de spicula vallen die door andere schrijvers genoemd worden: spirasters, metasters, plesiasters; verder (gedeeltelijk) spinispirulae, sanidasters e. a.

SOLLAS (1888 p. LXIII) geeft de volgende definitie van den spiraster: „a spire of one or more turns, produced on the outer side into several spines". SCHULZE & LENDENFELD (1889 p. 28) zeggen dat het is een „leicht gewundener gestreckter Aster mit dickem, dornenbesetzte Schaft", een definitie welke LENDENFELD (1890 p. 426) eenigszins wijzigde in: „ein kurzer und meist dicker, leicht spiralig gewundener Stab mit starken, meist dicken und kurzen, kegelförmigen Dornen".

SOLLAS onderscheidde „metasters" en „plesiasters" van zijn spirasters maar hij zegt zelf (1888 p. LXIII): „the three forms present a perfect gradational series, so that it is frequently difficult when they all occur associated in the same sponge, to distinguish in every case one variety from the other". Nu komt het inderdaad nog al eens voor dat „they all occur associated in the same sponge" en dat alle mogelijke overgangen worden aangetroffen. Men leze slechts SOLLAS' eigen beschrijvingen en vergelijke die met zijn afbeeldingen bijv. van de talrijke soorten van *Thenea*, *Poecillastra*, *Sphinctrella* e. a., om tot de overtuiging te geraken dat een onderscheid tusschen spiraster, metaster en plesiaster in verreweg de meeste gevallen praktisch onuitvoerbaar is. SCHULZE & LENDENFELD hebben de beide laatste termen dan ook niet overgenomen.

De naam spinispira kan ook worden toegepast, naar het mij voorkomt, op hetgeen SOLLAS noemt amphiaster, althans voor vormen als bij *Stryphnus niger* SOLL.[1]). Er heerscht, wat de benaming amphiaster

[1]) In zijn voorloopige mededeeling over de Challenger-Tetractinellida (1886 p. 193) noemt SOLLAS dit spiculum „amphiastrella".

betreft, groote verwarring. De naam is het eerst gebruikt door Ridley & Dendy (1887 pp. XXI, 264), welke zeggen dat de amphiaster bestaat uit „a cylindrical shaft bearing a single toothed whorl at each end; occuring for example, in *Leuconiderma mirabile...*" De schrijvers geven een afbeelding door fig. 9 van hun Pl. XXI. Ter nadere omschrijving zeggen zij nog: „amphiastra = birotulates (Bowerbank); amphidisks (auctorum)". Sollas nu, zegt (1888 p. LXIV) van *zijn* amphiaster: „the actines form a whorl at each extremity of the axis, which is straight"; hierbij is een afbeelding in houtsneê (p. LXI). Schulze & Lendenfeld (1889, p. 8) geven ongeveer dezelfde omschrijving: „gestreckter Aster; ein Schaft, von dessen beiden Enden Strahlen abgehen". Vergelijkt men nu de drie hier aangehaalde afbeeldingen, dan zal men moeten toegeven, dat er belangrijke verschillen zijn. Niettegenstaande Schulze & Lendenfeld een spiculum afbeelden met langen „Schaft" en lange puntige „Strahlen", geeft Lendenfeld in 1890 (p. 419) de volgende bepaling van den amphiaster: „ein in die Länge gezogener Stern, die aus einem *kurzen* [1]), geraden Schaft besteht, von dessen Enden mehrere *kurze* Strahlen abgehen". Het is hier werkelijk: tot capita, tot sensus. Ik heb daarom gemeend er uitdrukkelijk op te moeten wijzen dat, indien ik zekere „amphiasters" tot de spinispirae breng, zulke bedoeld zijn als bijv. Sollas beschrijft bij *Stryphnus niger*.

Carter (1879 *a* p. 354—357) voert de uitdrukking spinispirula in voor een "spiniferous spirally twisted spicule". Zulke spicula doen zich, volgens Carter, voor onder zeer verschillenden vorm. Zij kunnen zijn "long and thin" of "short and thick". De doorns kunnen zijn "long and thin . . . or long and thick . . . or obtuse . . . The spines may be arranged on the spicule in a spiral line, corresponding with that of the shaft . . . or they may be scattered over the shaft less regularly . . . Lastly, the shaft may consist of many or be reduced to one spiral bend only . . ." Liever dan uit al de namen er een te kiezen, stel ik de uitdrukking spinispira voor, ter voorkoming van verwarring; de spinispira kan dan eenvoudig worden omschreven als een gedoornde *a*-spiraxon. Mocht het in de praktijk blijken, dat meerdere namen werkelijk gewenscht zijn, dan zou men twee groepen van spinispirae kunnen onderscheiden, nl. vormen met lange doorns, en zulke waarvan de doorns klein zijn in verhouding tot de totale lengte van het spiculum. Bij de eerste is die verhouding meestal niet meer dan 1 : 3; zeer zelden is het zóó groot dat de verhouding 1 : 7 wordt; het aantal windingen bedraagt bij die eerste groep meestal

[1]) Ik cursiveer.

niet meer dan anderhalf. In de tweede groep is de verhouding meestal minstens 1 : 10, terwijl het aantal windingen in den regel meer dan twee bedraagt.

4. *Microspira.*

In sommige Sponzen komen uiterst kleine spicula voor, voornamelijk in de buitenste (dermale) lagen en langs de kanalen, die hetzij duidelijke *a*-spiraxons zijn, hetzij door reductie daarvan af te leiden. Uit den aard der zaak valt bij zulke kleine vormen het al of niet gedoornd zijn dikwijls niet op, en is het alleen bij zeer sterke vergrooting en bij gunstige ligging in het preparaat met zekerheid uit te maken of zij geheel glad zijn, dan wel met fijne doorntjes bezet. Het is bij dergelijke uiterst kleine vormen dus niet altijd doenlijk om te zeggen of zij zeer kleine spinispirae, sigmaspirae of spirulae zijn. Buitendien gaan zij gemakkelijk in elkaar over, zoodat men in één en hetzelfde exemplaar van een spons-species door elkaar gladde en gedoornde, langere en kortere aantreft; een schoon voorbeeld hiervan levert bijv. *Placospongia carinata*. Intusschen, de praktijk leert, dat het wenschelijk is zulke vormen met een naam aan te duiden, en ik stel daarom voor deze spicula microspirae te noemen.

5. *Sterrospira.*

In het merkwaardig genus *Placospongia* bestaan de harde cortex en de as, geheel of bijna geheel uit spicula, die een treffende overeenkomst vertoonen met de sterrasters der Geodidae. Keller (1891 *a* p. 298) heeft het eerst aangetoond, dat zij met deze laatste niets te maken hebben, en op geheel andere wijze ontstaan, nl. uit „Spirastern". Deze bewering werd bevestigd door Lendenfeld (1894 *d* p. 115). Hanitsch (1895, p. 214—216) maakte dezelfde opmerking voor de overeenkomstige spicula van *Physcaphora (= Placospongia) decorticans*: aangezien zij in die species een zeer lange, eenigszins halvemaanvormige gedaante hebben, noemde Hanitsch die spicula „selenasters", terwijl Lendenfeld, onbekend met het artikel van Hanitsch den naam „pseudosterrasters" voorstelt voor de bewuste spicula bij *Placospongia graeffei* (= *Physcaphora decorticans* Hanitsch). Wil men in dit geval prioriteits-regels toepassen, dan zouden de spicula derhalve selenasters moeten heeten. Aangezien ik van meening ben dat de beruchte prioriteits-regels, hoe noodig ook voor species-namen, in het onderhavige geval niet van toepassing zijn, stel ik liever den naam sterrospira voor, hetgeen tegelijker tijd de sterrasters (der Geodidae) en de spiraxons in herinnering brengt [1]).

[1]) Voor details verwijs ik naar een dezer dagen verschijnende verhandeling over Placospongia, van de hand van Dr. Vernhout en mijzelf. (Siboga-Expeditie Mon. VI Porifera).

In de groep der β-spiraxons is de ideale as van het spiculum een lijn getrokken op een elliptische cylinder. De eenvoudigste type van zulk een spiculum is het bekende

1. *Sigma.*

Deze naam is ingevoerd door Ridley & Dendy (1887, pp. LVIII, 264) ter vervanging van „bihamate", „contort bihamate" en „reversed bihamate" van Bowerbank. De schrijvers zeggen dat het sigma bestaat uit een „slender, cylindrical shaft, which is curved over so as to form a more or less sharp hook at each end. The two terminal hooks may curve both in the same direction, when the spicule is said to be simple . . . or they may curve in different directions, when it is said to be contort . . . There is, however, no real distinction between the two, and, as a matter of fact, the spicules are nearly always contort to some extent." Sollas (1888, p. LXII) gebruikt de uitdrukking in een eenigszins gewijzigden zin: „a slender rod-like spicule curved in the form of the latter *C*. This spicule is not spiral though it probably arises from a sigmaspire by increase in size and loss of the spiral twist." Schulze & Lendenfeld (1889 p. 28) houden daarentegen aan het gewonden karakter vast: „gewundene, eine halbe Spiral-windung bildende Nadel." Ten slotte wijzigde Lendenfeld (1890, p. 426) de definitie nogmaals: „ein einfach spiralig gekrümmter oder bogenförmiger Stab. — De spicula, welke tot deze groep behooren, vertoonen, evenals de sigmaspira, C-, S- of boogvorm. Dit zijn niet drie verschillende wijzigingen van één type, maar het verschil in gestalte is slechts gevolg van het verschil in richting waarin men het spiculum ziet. Volgens mijn opvatting behooren dan ook alleen de gewonden vormen hierbij, niet zulke bij welke werkelijk de „hooks . . . curve both in the same direction." Deze laatste zijn eenvoudig gebogen pedinaxons, geen spiraxons. De as maakt meestal minder dan één geheele winding, maar meer dan een halve; zooals door middel van wasmodellen gemakkelijk is aan te toonen.

Afgeleid van dit eenvoudig sigma is de

2. *Chela.*

Reeds Bowerbank (1858, p. 304—305; herdrukt 1864, p. 47—48) heeft aangetoond dat de chelae zich ontwikkelen uit sigmata. Deze waarneming is bevestigd en uitgebreid door Ridley & Dendy (1887, p. XX), Levinsen (1886 en 1894), H. W. Wilson (1894), Pekelharing & Vosmaer (1898 *a* p. 36—38). Wij merkten (l. c. p. 37) nog op: „not only can we confirm this but we can give a new strong argument in favour of it. This lies in the fact that the anisochelae of *Esperella syrinx* are twisted." Ik kan hier thans bijvoegen dat

dit gewonden karakter zoowel bij isochelae als bij anisochelae voorkomt. Beide mogen dus als β-spiraxons worden beschouwd.

3. *Diancistra.*

Volgens Ridley & Dendy (1887 p. XIX) zijn de eigenaardige spicula die Bowerbank noemde "trenchant contort bihamate", en waarvoor zij den naam diancistra in de plaats stellen "usually .... more or less contort, the two hooks lying in two different planes". Ook deze spicula behooren dus bij de spiraxons.

Resumeerende kunnen wij dus de volgende hoofdindeeling der monaxons maken:

I. *Pedinaxons.* Monaxons waarvan de as in een plat vlak ligt; (oxea, styli, tylostyli enz.).

II. *Spiraxons.* Monaxons waarvan de as een schroeflijn is.

1. *α-Spiraxons.* De as is een lijn getrokken op een cirkel-cylinder; de helling is meestal groot. Hiertoe behooren:

1. *Sigmaspira*; gladde *α*-spiraxon met niet meer dan $1^1/_2$ winding.
2. *Spirula*; gladde *α*-spiraxon met minstens $1^3/_4$ winding.
3. *Spinispira*; gedoornde *α*-spiraxon.
4. *Microspira*; uiterst kleine, gladde of gedoornde *α*-spiraxons; zij vereenigen de karakters van 1—3 in het klein en zijn buitendien dikwijls sterk gereduceerd.
5. *Sterrospira*; de jonge stadia zijn spinispirae: hiernit ontstaan door secundaire, onderlinge verkiezeling der doorns de definitieve vormen.

2. *β-Spiraxons.* De as is een lijn, getrokken op een elliptischen cylinder; de helling is altijd klein; steeds minder dan één winding. Hiertoe behooren:

1. *Sigma*; gladde *β*-spiraxon.
2. *Chela*; de jonge stadia zijn sigmata; in den loop der ontwikkeling ontstaan zeer samengestelde kiezeluitbreidingen; men onderscheidt isochelae en anisochelae.
3. *Diancistra*; ontstaan vermoedelijk uit sigmata, die door secundaire kiezeluitbreidingen vervormd worden.

De aangehaalde literatuur is te vinden:

1858 Bowerbank in: Philos. Trans. R. Soc. Londen, CXLVIII.
1862 Schmidt in: Spongiën Adriat. Meeres.

1864 Bowerbank in: Monogr. Brit. Spong. I.
1864 Kölliker in: Icones histiol. I.
1870 Schmidt in: Grundz. Spong. Atl. Geb.
1873 Gray in: Ann. & Mag. (4) XII.
1875 Carter in: Ann. & Mag. (4) XVI.
1879(*a*) Carter in: Ann. & Mag. (5) III.
1881(*a*) Vosmaer in: Tijdschr. Ned. Dierk. Ver. V.
1884 Vosmaer in: Bronn's Klassen. u. Ordn.-Porifera.
1886 Levinsen in: Dympha-Togtets Zool. Udbytte.
1887 Ridley & Dendy in: Challenger Rep. Zool. XX.
1888 Sollas in: Challenger Rep. Zool. XXV.
1889 Schulze & Lendenfeld in: Abh. K. Pr. Akad.Wiss. Berlin 1889.
1890 Lendenfeld in: Abh. Senckenb. Naturf. Ges. XVI.
1891(*a*) Keller in: Zeitschr. Wiss. Zool. LII.
1894(*b*) Lendenfeld in: Biol. Centralbl. XIV.
1894 Levinsen in: Vidensk. Medd. Naturh. Foren. [1893].
1894 Wilson in: Journ. Morph. IX.
1895 Hanitsch in: Trans. Liverpool Biol. Soc. IX.
1897 Lendenfeld in: Nova Acta Acad. Leop. Carol. LXIX.
1898(*a*) Vosmaer & Pekelharing in: Verh. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam. VI.

Aardkunde. — De Heer Moll, biedt namens den Heer J. H. Bonnema een opstel aan: *„Cambrische Zwerfblokken van Hemelum in 't Zuidwesten van Friesland."*

Oostelijk van het tusschen Leeuwarden en Stavoren gelegen station Molkwerum ligt een gebied, dat uit een geologisch oogpunt zeer merkwaardig is, gelijk vooral gebleken is uit de interessante onderzoekingen van Dr. van Cappelle. [1])

[1]) Van Cappelle, Les Escarpements du „Gaasterland" sur la côte meridionale de la Frise. Extrait du Bulletin de la Société Belge de géologie, de paléontologie et d'hydrologie 1889.

Van Cappelle, Bijdrage tot de kennis van Friesland bodem. II. Eenige mededeelingen betreffende de Gaasterlandsche kliffen. Tijdschrift v. h. Koninkl. Nederl. Aardrijksk. Genootschap. 1890.

Van Cappelle, Bijdrage tot de kennis van Friesland bodem. IV. Eenige mededeelingen over de diluviale heuvels in de gemeente Hemelumer-Oldephaert en Noordwolde. Tijdschr. v. h. Kon. Nederl. Aardrijksk. Genootschap. 1892.

Van Cappelle, Bijdrage tot de kennis van Friesland bodem. V. Karteering van 't diluvium van Gaasterland en Hemelumer-Oldephaert en Noordwolde. Tijdschr. v. h. Kon. Nederl. Aardrijksk. Genootschap. 1895.

Van Cappelle, Diluvialstudien im Südwesten von Friesland. Verhandelingen der Koninkl. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam. 1895.

De weg leidt eerst in N.O. richting naar 't op eene hoogte gelegen dorp Koudum. Terwijl tot hier alleen alluviale zeeklei aan de oppervlakte komt, kunnen we nu voor 't eerst met diluviale vormingen kennis maken. Het buitenste gedeelte van deze N.O.-Z.W. loopende verhevenheid bestaat uit keileem, terwijl in een paar zandgroeven gemakkelijk waargenomen kan worden, dat praeglaciale lagen de kern vormen.

Verderop komt men, spoedig nadat men weer op alluviaal terrein gekomen is, bij de Galamadammen. Deze liggen aan de Morra, volgens bovengenoemden schrijver een grondmoraine-meer.

Een kwartier verder volgt weer diluvium en wanneer we onzen tocht voortzetten in de richting van Rijs zien we, even voordat we de Gemeente Hemelumer-Oldephaert en Noordwolde verlaten om die van Gaasterland te betreden, in een stuk weiland aan de rechterzijde van den weg een grooten tot 8 Meter diepen kuil. Hieruit wordt sedert een paar jaren door de Maatschappij „Gaasterland" keileem gegraven voor hare steenfabriek, die even verder aan den anderen kant van den weg is opgericht.

Voor zoover ik weet, is dit de eenige steenfabriek in 't Noorden van Nederland, die keileem voor 't bakken van steenen gebruikt.

Het keileem, dat hier een grondmoraine vormt en tot op groote diepte moet voorkomen, is blauw-grijs van kleur. Alleen direct onder de teel-aarde is het door verweering rood-bruin geworden. 't Bevat betrekkelijk weinig zwerfblokken. Deze vertoonen dikwijls zeer fraaie gletscherkrassen en zijn meestal van middelmatige grootte.

Gedurende den tijd, dat deze gelegenheid om zwerfblokken te verzamelen bestaat, heb ik van uit mijne woonplaats Leeuwarden verscheidene tochten naar deze leemgroeve gemaakt. 't Resultaat daarvan is, dat ik een betrekkelijk vrij groot aantal zwerfblokken (vermoedelijk 300—400) thuis bracht. De sedimentaire heb ik op 't oogenblik nog hier en hoop ik later, na ze bestudeerd te hebben, aan 't Geologisch Instituut te Groningen af te staan. Met de andere, die weinig in aantal zijn in vergelijking met de sedimentaire, is dit reeds geschied.

Ofschoon mijne collectie nog klein is, is zij toch groot genoeg om mijne meening te bevestigen, dat de kennis van onze sedimentaire zwerfblokken nog zeer veel te wenschen overlaat. Deze was reeds opgewekt door 't onderzoek van de erratische blokken van Kloosterholt. [1])

---

[1]) Van Calker, Ueber eine Sammlung von Geschieben von Kloosterholt. Zeitschr. d. Deutsch. Geol. Gesellsch. Jahrgang 1898 p. 234.

Bonnema, De sedimentaire zwerfblokken van Kloosterholt. Versl. v. d. Koninkl. Akad. van Wetensch. te Amsterdam 1898 pag. 448.

Bij 't verzamelen van zwerfblokken in den Groninger Hondsrug had zich bij mij langzamerhand het denkbeeld gevestigd, dat onze sedimentaire bijna uitsluitend afkomstig waren van Silurische lagen en dat deze laatste veel overeenkomst vertoond moeten hebben met die van de Russische Oost-zee provinciën of misschien aldaar nog aanwezig zijn. De kennismaking met de zwerfblokken uit den keileem van Kloosterholt deed mij echter spoedig inzien, dat dit in elk geval niet overal geldt. Op laatstgenoemde plaats vond ik toch dikwijls stukken van oudere en jongere formaties, terwijl overeenkomstige gesteenten als vaste rots in Zweden en Denemarken voorkomen. Dezelfde verschijnselen doen zich, zooals ik hoop aan te toonen, ook voor bij de zwerfblokken van Hemelum. Behalve Silurische zijn die van oudere en jongere formaties zeer rijk vertegenwoordigd. Tevens vertoonen zij allen bijna uitsluitend een west-baltisch karakter.
We zouden dan 't merkwaardig verschijnsel hebben, dat te Groningen, dat tusschen Kloosterholt en Rijs ingelegen is, de zwerfblokken zeer veel verschillen van die der beide genoemde plaatsen.

Langzamerhand begin ik er echter aan te twijfelen of mijne opinie omtrent 't karakter der zwerfblokken van den Groninger Hondsrug wel geheel juist is. In de jaren, dat ik aldaar verzamelde, werd er bijna alleen in de bovenste lagen gegraven en nu is 't zeer wel mogelijk, dat diepere gedeelten andere soorten van zwerfblokken bevatten.

Een paar feiten wijzen hier ook op. Ten eerste kwamen bij 't graven van een diepen kelder onder de bierbrouwerij Barbarossa te Helpman groote blokken Saltholmskalk met Terebratula lens Nilss. te voorschijn. Een paar stukken hiervan zijn nog in 't Geologisch Instituut te Groningen aanwezig.

In de 2e plaats vond van Calker [1]) bij 't afgraven der wallen bij de Boteringepoort, die zeker opgeworpen waren van het keileem, dat bij 't graven der daaraanwezige diepe grachten beschikbaar was gekomen, eenige zwerfblokken van gesteentesoorten, die ik later nooit ontmoet heb, en in de Russische Oost-Zeeprovinciën niet voorkomen o. a. lei met graptolieten, Faxe-kalk en zandige glauconietische kalksteen met Terebratula lens Nilss.

Misschien geven later nog eens diepere insnijdingen in den Hondsrug ons gelegenheid om na te gaan, of mijne oorspronkelijke opinie geheel juist is of slechts voor de buitenste lagen geldt.

'k Wensch hier thans iets mee te deelen omtrent de voornaamste cambrische stukken, die zich in mijne collectie bevinden. Alleen zulke

---

[1]) Van Calker, Beiträge zur Kenntniss des Groninger Diluviums. Zeitsch. d. deutsch geol. Gesellsch. Jahrg. 1884 pag. 718 en 727.

waarvan de onderdom min of meer nauwkeurig te bepalen is, ga ik behandelen.

I. Onder-cambrische.

1, Scolithus-zandsteen.

Van dit gesteente bevinden zich in mijne collectie elf stukken. Negen hiervan zijn typische grijze, kwartsietische Scolithus-zandsteen, die op de breuk een eigenaardigen vetglans vertoonen. Van lagen is niets te bespeuren, zoolang het gesteente niet verweerd is. Eerst zoo dit plaats heeft, worden de lagen min of meer zichtbaar. Bij een stuk, waar dit het geval is, zijn ze vrij duidelijk en buigen ze zich bij de „scolithen" naar boven (misschien naar beneden).

De beide overige stukken, waarvan 't eene blauw-grijs gekleurd is en 't andere bovendien roode gedeelten bevat, zijn duidelijk gelaagd en bevatten veel fijner buizen dan in 't typische gesteente voorkomen.

Als vaste rots is Scolithus-zandsteen in de streken, waarvan onze zwerfblokken afkomstig zijn, 't eerst aangetroffen op 't eiland Rumö bij Oscarshamn, waar ze volgens Torell [1]) door dr. Holmström ontdekt is. Later is het door Nathorst [2]) als zoodanig ook aangetroffen op het in de nabijheid daarvan gelegen eiland Furön.

Ten onrechte heb ik vroeger bij de behandeling der zwerfblokken van Kloosterholt vermeld, dat Scolithus-zandsteen als vaste rots in Zweden gevonden wordt in de nabijheid van Lund en Kalmar. Dezelfde fout begingen Schroeder van der Kolk [3]) en Steusloff. [4]) Denkelijk zijn de laatste en ik hiertoe gekomen door hetgeen Roemer [5]) omtrent de herkomst van deze soort zwerfblokken meedeelt. Met Schroeder v. d. Kolk is dit zeker 't geval, gelijk uit de noot onder aan de pagina blijkt.

Wat 't voorkomen bij Hardeberga in de nabijheid van Lund betreft, schijnt Roemer er niet aan gedacht te hebben, dat Torell [6]) eerst weliswaar opgegeven heeft, dat zich in de zandsteen van Hardeberga wormvormige lichamen bevinden, die waarschijnlijk tot Sco-

---

[1]) Torell, Petrificata Suecana formationis cambricae. Lunds Univ. Årsskrift. Tom. VI 1869 pag. 12.

[2]) Nathorst, Geol. Föreningens i Stockholm Förhandlingar 1879. Bd IV, pag. 293.

[3]) Schroeder van der Kolk, Bijdrage tot de kennis der verspreiding onzer kristallijne zwervelingen. Dissertatie pag. 50.

[4]) Steusloff, Sedimentärgeschiebe von Neubrandenburg. Archiv des Vereins der Freunde der Naturgeschichte in Mecklenburg. Jahrg. 45 pag. 162.

[5]) Roemer, Lethaea erratica pag. 23.

[6]) Torell, Bidrag till Sparagmitetagens geognosi och paleontologi. Lunds Univ Årsskrift. Tom. IV. pag. 35.

lithuslinearis Hall behooren, maar later hiervoor een nieuwe soort ingesteld heeft nl. Scolithuserrans Torell [1]). Deze laatste onderscheiden zich, doordat zij meestal gebogen zijn en in allerhande richtingen door 't gesteente loopen.

De opgave van Roemer, dat Torell Scolithuslinearis beschrijft uit een zwerfblok, dat in de nabijheid van Lund gevonden is en dat volgens Nilsson Scolithus-zandsteen bij Calmar (als vaste rots) voorkomt, berust zeker op een misverstand. Zoo mijne gebrekkige kennis van het Zweedsch mij geene parten speelt, schrijft Torell [2]), dat van den afgebeelden steen (een zwerfblok) de vindplaats niet zeker opgegeven kan worden, maar dat Nilsson zich meent te herinneren, dat hij in de nabijheid van Calmar gevonden werd.

In 't Noorden van Nederland komen zwerfblokken van Scolithuszandsteen vrij menigvuldig voor. In Friesland werden behalve de pas besproken stukken nog gevonden: één in 't Roode klif [3]), één in 't Mirnserklif [3]) en één te Warns (zie n°. 3). Onder de zwerfblokken van den Groninger Hondsrug [4]) is tot nog toe maar één stuk ontdekt, terwijl ik van Kloosterholt [5]) vroeger reeds twee stukken beschreef en later aldaar nog meerdere verzamelde. Als vindplaatsen in Drenthe werden door van Calker [6]) reeds Buinen, Steenbergen en Zeegse vermeld, terwijl ik zelf eenige stukken in Odoorn vond.

2. Grijze zandsteen met elkaar snijdende gekleurde lagen.

Een klein 7 cM. lang stuk kwartsietische zandsteen is voornamelijk grijs van kleur. Verder worden er 2 systemen van rood- tot violetachtig gekleurde lagen aangetroffen, die elkaar onder hoeken van $\pm$ 30° doorkruisen. De lagen van ieder stelsel loopen onderling evenwijdig.

Schiftingsvlakken komen niet voor en de grootte der zandkorrels is overal dezelfde, zoodat niet nagegaan kan worden, welk lagenstelsel evenwijdig loopt met de schiftingsvlakken.

Voor 't eerst werd van dezen zandsteen melding gemaakt door

---

[1]) Torell, Petrif. Suec. format. cambric. pag. 12.

[2]) Torell, Bid ag till Sparagmitetagets geogn. och paleontol. pag. 29.

[3]) Van Cappelle, Bijdrage tot de kennis van Friesland bodem. II pag. 12. Van Cappelle, Les Escarpements du „Gaasterland", pag. 236.

[4]) Van Calker, Ueber das Vorkommen cambrischer und untersilurischer Geschiebe bei Groningen. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. Bd XLIII pag. 793.

[5]) Van Calker, Ueber eine Sammlung von Geschieben von Kloosterholt, pag. 235. Bonnema, De sedim. zwerfblokken van Kloosterholt, pag. 449.

[6]) Van Calker, Ueber ein Vorkommen von Kantengeschieben und von Hyolithus- und Scolithus-Sandstein in Holland. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. Jahrg. 1890 pag. 583.

Nathorst [1]), die zwerfblokken hiervan op Jungfrun in de Kalmarsund aantrof. Met Dames [2]) vond hij dergelijke een paar jaar daarna op Oeland. Later kon de laatste schrijver [3]) 't voorkomen van deze soort zwerfblokken in diluviale lagen van de omstreken van Berlijn meedeelen.

Doordat een van de daar gevonden stukken Scolithus-buizen bezit, kon hij tevens besluiten, dat de ouderdom overeenkomt met die van den zooeven besproken Scolithus-zandsteen. Deze conclusie wordt bevestigd door een stuk Scolithus-zandsteen dat ik onlangs te Warns vond. Door 't grijze stuk zandsteen loopen nl. aan den eenen kant een paar violet gekleurde lagen, die de Scolithus-buizen onder een hoek van $\pm$ 60° snijden, terwijl deze laatsten altijd loodrecht op de hier niet aanwezige schiftingsvlakken staan.

't Voorkomen van dit gesteente in 't Nederlandsche diluvium werd reeds aangetoond door van Calker [4]) en wel onder de zwerfblokken van den Groninger Hondsrug.

II. Middencambrische

3. Kalkzandsteen met Paradoxides-resten.

In mijne collectie bevindt zich een stuk grijze, fijnkorrelige zandsteen met veel koolzure kalk als bindmiddel. Er doorheen loopen elkaar kruisende gangen van 't zelfde mineraal. Verspreid liggen er in kleine glauconietkorrels en pyrietkristalletjes. 't Bevat behalve vele Paradoxides-fragmenten, die laagsgewijs gerangschikt liggen, resten van hoornschalige Brachiopoden. De eersten zijn roomkleurig en laten geen verdere determinatie toe. Onder de laatsten laten zich gemakkelijk kleppen van Acroteta socialis v. Seebach aanwijzen. Tevens meen ik fragmenten van Acrothele granulata Linn. daaronder te herkennen.

Omtrent dit gesteente heb ik tot nog toe nergens iets vermeld gevonden.

Vermoedelijk komt 't in ouderdom overeen met de lagen met Paradoxides Tessini Brongn. of is 't iets onder dan deze.

4. Kiezelzandsteen met Paradoxides Tessini Brongn.

a. 't Is een stuk fijnkorrelige, harde zandsteen, dat van binnen geelgrijs en meer naar buiten lichtgrijs is, terwijl de oppervlakte op sommige plaatsen bruin-gekleurd is. Enkele glauconietkorreltjes en glimmerschubbetjes laten er zich met de loupe in aantoonen. Met zout-

[1]) Nathorst, Geol. Föreningens i Stockholm Förhandlingar 1879. Bd IV pag. 293.

[2]) Dames, Geol. Reisenotizen aus Schweden. Zeitschrift der deutsch. geol. Gesellschaft. Jahrg. 1881 pag. 417.

[3]) Dames, Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. Jahrg. 1890. Bd XLIII pag. 777.

[4]) Van Calker, Zeitschr. der deutsch. geol. Gesellsch. Jahrg. 1891. Bd XLIII pag. 793.

zuur geeft 't geen opbruising, zoodat 't geen koolzure kalk bevat. 't Is niet gelaagd.

De voornaamste rest, die in dit zwerfblok voorkomt, is een ruim 1 c.M. lang middenschild van een Paradoxides, dat voor 't grootste gedeelte blootgelegd is. De roomkleurige schaal is nog grootendeels aanwezig. Dat deze rest afkomstig is van Paradoxides Tessini Brongn. liet zich gemakkelijk vaststellen door middel van de beschrijving en afbeeldingen, die Linnarsson [1]) van deze soort gegeven heeft. Prof. Moberg, dien ik bij mijn bezoek te Lund de eer had dit zwerfblok te toonen, heeft de juistheid van mijn determinatie bevestigd.

De glabella neemt naar voren in breedte toe, de grootste breedte bezit zij bijna geheel vooraan. De voorrand is breed afgerond. Aan elke zijde bezit de glabella 2 zijgroeven, die in 't midden uitloopen in die van de andere zijde, gelijk dit ook 't geval is bij Paradoxides Oelandicus. Van de kleinere groeven, die volgens Linnarsson soms voor deze aanwezig zijn, is hier niets te bespeuren. De rand voor de glabella is in 't midden zeer smal en wordt naar buiten toe breeder. Dit is juist karakteristiek voor Paradoxides Tessini, terwijl bij Paradoxides Oelandicus de breedte van den rand voor de glabella vrij aanzienlijk is en deze naar de zijden ongeveer gelijk blijft.

Ook bevindt zich hierin een stuk van een rompsegment eener Paradoxides-soort, waaraan nog te zien is, dat de pleurae eerst recht naar buiten loopen en zich vervolgens bijna rechthoekig naar achteren ombuigen. Dit is ook 't geval bij Paradoxides Tessini, terwijl bij Paradoxides Oelandicus dit ombuigen naar achteren geleidelijk plaats heeft.

Ten slotte komen in dit zwerfblok een paar kleine kleppen van hoornschalige Brachiopoden voor, waaronder een van Lingula of Lingulella.

b. Behalve 't zooeven besproken vond ik nog een stuk zandsteen met Paradoxides-resten, dat met zoutzuur geen opbruising geeft en derhalve kiezelzandsteen is.

't Is een plat stuk waaraan 2 gedeelten van verschillende geaardheid te onderscheiden zijn. 't Eene wordt gevormd door weinig gelaagde zandsteen, veel gelijkend op die, waaruit het onder *a* behandelde zwerfblok bestaat, maar iets blauwachtig. Eenige kleine glimmerschubbetjes en glauconietkorreltjes komen ook hierin voor. 't Andere gedeelte is veel sterker gelaagd en donker blauw-grijs gekleurd. Soms zijn de lagen hier papierdun, zoodat 't leiachtig wordt.

---

[1]) Linnarsson, Om Faunan i Kalken med Conocoryphe exsulans („Coronatus kalken"). Sveriges geologiska undersökning. Serie C. N° 35 pag. 6. Taf. I fig. 1—4.

De Paradoxides-resten zijn hier, evenals in 't vorige stuk, roomkleurig. Zij zijn echter te fragmentarisch om na te gaan dat ze van Paradoxides Tessini afkomstig zijn. Daar tot nog toe echter alleen zandsteen met deze Paradoxides-soort in 't diluvium gevonden is en de petrographische geaardheid van 't eene gedeelte veel gelijkt op die van 't vorige stuk meen ik dit te mogen onderstellen en dit zwerfblok hier een plaats te mogen geven.

'k Vermoed, dat beide stukken afkomstig zijn van een lagen-complex van kiezelzandsteen met resten van Paradoxides Tessini, dat zoowel uit lei-achtige blauwgrijze gedeelten bestond als uit dikkere lichtgekleurde lagen. Van de eersten kan dan 't laatst besproken zwerfblok afkomstig zijn, terwijl 't onder *a* behandelde een stuk zou zijn van een dikkere laag.

Zoo mijn vermoeden juist is, kan men ook door 't verschil in stevigheid en daardoor verschil in geschiktheid voor transport gemakkelijk verklaren, waarom in de litteratuur niets te vinden is omtrent zwerfblokken, die overeenkomst zouden vertoonen met 't laatst behandelde, terwijl 2 à 3 mededeelingen gedaan zijn omtrent 't vinden van erratische blokken, die hoogstwaarschijnlijk overeenstemmen met 't eerst besproken stuk.

De eerste is afkomstig van Roemer [1]) en handelt over een stuk kiezelzandsteen, dat in een zandgroeve van Nieder-Kunzendorf bij Freiberg in Silezië gevonden werd. 't Schijnt meer verweerd te zijn dan 't door mij gevonden zwerfblok, daar genoemde schrijver van eene ijzerhoudende verweeringskorst spreekt, terwijl bij mijn stuk eene zoodanige zich begint te vormen.

Vermoedelijk moet ik hiertoe ook brengen 't stuk zandsteen met resten van Paradoxides Tessini, dat zich bevond onder de collectie Groninger zwerfblokken, door Mr. de Sitter, destijds burgemeester van Groningen, aan 't geologisch Instituut te Lund geschonken. 't Werd beschreven door Lundgren [2]). Tot mijn spijt werd echter niet vermeld of 't kiezel- of kalkzandsteen is. 'k Schreef derhalve hierover aan Prof. Moberg, directeur van bovengenoemd Instituut, die mij echter omtrent dit stuk voor het oogenblik geene inlichtingen kan verschaffen. 'k Vermoed echter dat 't kiezelzandsteen is, daar Lundgren meedeelt, dat de kleur, „gråhvit" is, terwijl deze volgens Roemer [3]) bij kalkzandsteen met Paradoxides Tessini grauw is.

[1]) Roemer, Zeitschr. der deutsch. geol. Gesellschaft. Bd 9. Jahrg. 1857 pag. 511.

[2]) Lundgren, Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar. 1874. II N° 2 pag. 44.

[3]) Roemer, Lethaea erratica, pag. 29.

Terwijl in 't vorige geval tot nog toe niet met zekerheid uitgemaakt is met welke soort zandsteen men te maken heeft, is door Remelé [1]) nog een vondst van kiezelzandsteen met resten van Paradoxides Tessini bekend gemaakt. Het bewuste zwerfblok onderscheidt zich van 't door mij onder *a* beschreven stuk hierin, dat de versteeningen door mangaansuperoxyd bruin gekleurd zijn. 'k Vind dit echter van weinig beteekenis, daar dit zeer goed een gevolg van infiltratie kan zijn, die plaats gehad heeft in 't diluvium of eerder.

Kiezelzandsteen met Paradoxides Tessini is tot nog toe niet als vaste rots aangetroffen. Vermoedelijk komt 't nu nog, of kwam 't vroeger in de buurt van Oeland als zoodanig voor. Aan de westkust van dit eiland toch wordt kalkzandsteen met dezelfde trilobietensoort op verschillende plaatsen gevonden.

III. Boven-cambrische.

5. Ahnlei met Agnostus pisiformis L. var. socialis Tullb.

Eenmaal had ik het geluk een stuk zwarte lei te vinden, waarin de en relief bewaarde grijze kop- en staartschilden van een Agnostussoort verspreid liggen. Deze zijn hoogstens bijna 3 m.M. lang en breed.

De kopschilden zijn matig gewelfd. De dorsaalgroeven vereenigen zich voor met elkaar en begrenzen een tongvormige glabella. Aan 't voorste gedeelte der glabella bevindt zich aan weerszijden eene zijgroeve. Deze loopen in elkaar uit en snoeren zoo naar voren een klein gedeelte af. Aan den voet der glabella zijn door 2 schuin naar achteren loopende zijgroeven 2 kleine lobben afgescheiden. 't Middelste grootste stuk der glabella vertoont in 't midden een kielvormige verhevenheid. De wangen zijn voor van elkaar gescheiden door eene groeve, die van 't vooreinde der glabella naar de randgroeve loopt.

De staartschilden zijn veel sterker gewelfd. Vooral is dit 't geval met de rhachis, die naar achteren toe breeder wordt en zich bijna tot den randzoom uitstrekt. Derhalve worden de zijdeelen van 't pygidium, die al niet breed zijn, naar achter toe steeds smaller. Deze zijn niet door eene groeve van elkaar gescheiden gelijk 't geval is bij de kopschilden. De pygidia bezitten aan den achterrand aan weerzijden een naar achteren gericht tandje. De rhachis der pygidia is duidelijk in drieën verdeeld. Het achterste gedeelte is verreweg 't grootste en bijzonder opgezwollen. De zijgroeven van den eenen kant vereenigen zich niet met die van den anderen, daar zij gescheiden worden door een kielvormige verhevenheid, die zich van 't tweede lid, naar 't eerste voortzet en naar achteren in eene schuin naar boven loopende stompe punt uitloopt.

[1]) Remelé, Zeitschr. der deutsch. geol. Gesellschaft. Bd 35. Jahrg. 1883 pag. 871.

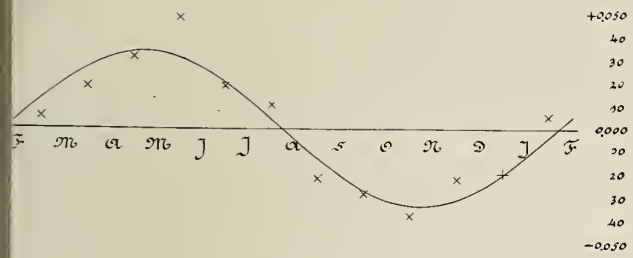

+0,050
40
30
20
10
0,000
10
20
30
40
-0,050

Fig. 4.

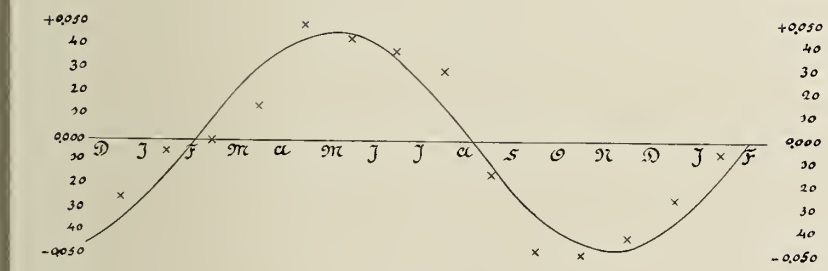
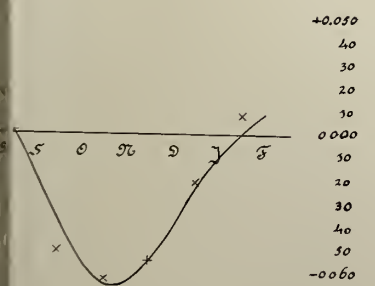

+0,050
40
30
20
10
0,000
10
20
30
40
-0,050

Fig. 6.


+0.050
40
30
20
10
0000
10
20
30
40
50
-0060

Terwijl in 't vorige geval tot nog toe niet met zekerheid uitgemaakt is met welke soort zandsteen men te maken heeft, is door Remelé [1]) nog een vondst van kiezelzandsteen met resten van Paradoxides Tessini bekend gemaakt. Het bewuste zwerfblok onderscheidt zich van 't door mij onder *a* beschreven stuk hierin, dat de versteeningen door mangaansuperoxyd bruin gekleurd zijn. 'k Vind dit echter van weinig beteekenis, daar dit zeer goed een gevolg van infiltratie kan zijn, die plaats gehad heeft in 't diluvium of eerder.

Kiezelzandsteen met Paradoxides Tessini is tot nog toe niet als vaste rots aangetroffen. Vermoedelijk komt 't nu nog, of kwam 't vroeger in de buurt van Oeland als zoodanig voor. Aan de westkust van dit eiland toch wordt kalkzandsteen met dezelfde trilobietensoort op verschillende plaatsen gevonden.

III. Boven-cambrische.

5. Aluinlei met Agnostus pisiformis L. var. socialis Tullb.

Eenmaal had ik het geluk een stuk zwarte lei te vinden, waarin de en relief bewaarde grijze kop- en staartschilden van een Agnostus-soort verspreid liggen. Deze zijn hoogstens bijna 3 m.M. lang en breed.

De kopschilden zijn matig gewelfd. De dorsaalgroeven vereenigen zich voor met elkaar en begrenzen een tongvormige glabella. Aan 't voorste gedeelte der glabella bevindt zich aan weerszijden eene zijgroeve. Deze loopen in elkaar uit en snoeren zoo naar voren een klein gedeelte af. Aan den voet der glabella zijn door 2 schuin naar achteren loopende zijgroeven 2 kleine lobben afgescheiden. 't Middelste grootste stuk der glabella vertoont in 't midden een kielvormige verhevenheid. De wangen zijn voor van elkaar gescheiden door eene groeve, die van 't vooreinde der glabella naar de randgroeve loopt.

De staartschilden zijn veel sterker gewelfd. Vooral is dit 't geval met de rhachis, die naar achteren toe breeder wordt en zich bijna tot den randzoom uitstrekt. Derhalve worden de zijdeelen van 't pygidium, die al niet breed zijn, naar achter toe steeds smaller. Deze zijn niet door eene groeve van elkaar gescheiden gelijk 't geval is bij de kopschilden. De pygidia bezitten aan den achterrand aan weerzijden een naar achteren gericht tandje. De rhachis der pygidia is duidelijk in drieën verdeeld. Het achterste gedeelte is verreweg 't grootste en bijzonder opgezwollen. De zijgroeven van den eenen kant vereenigen zich niet met die van den anderen, daar zij gescheiden worden door een kielvormige verhevenheid, die zich van 't tweede lid, naar 't eerste voortzet en naar achteren in eene schuin naar boven loopende stompe punt uitloopt.

[1]) Remelé, Zeitschr. der deutsch. geol. Gesellschaft. Bd 35. Jahrg. 1883 pag. 871.

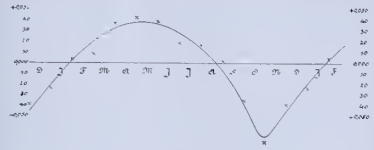


Fig. 1.

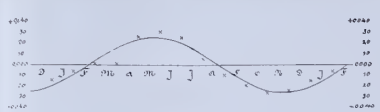


Fig. 2.

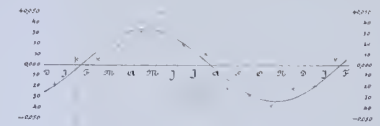


Fig. 4.

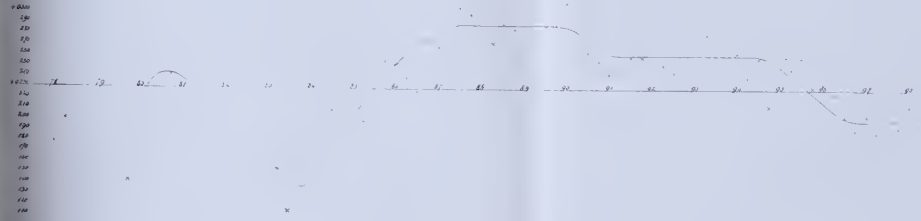


Fig. 3.

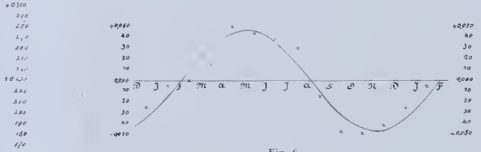


Fig. 6.

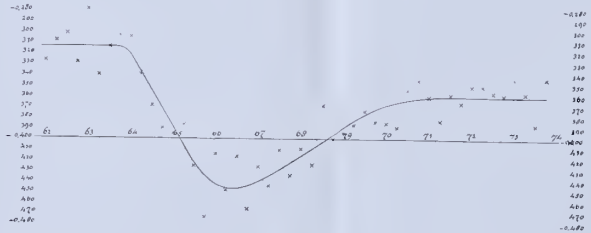


Fig. 5.

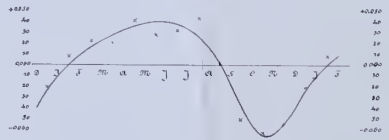


Fig. 7.

Uit de opgenoemde eigenschappen laat zich gemakkelijk bepalen dat deze Agnostus-soort door TULLBERG [1]) beschreven werd als Agnostus pisiformis L. var. socialis. Afbeeldingen zijn hiervan gegeven door BRÖGGER [2]) en POMPECKI [3]).

Tot nog toe is dit zwerfblok 't eenigste stuk alluinlei met Agnostus pisiformis L. var. socialis, dat in ons diluvium gevonden werd. In Duitschland schijnen dergelijke ook zeer zeldzaam te zijn. Alleen GOTTSCHE [4]) vermeldt een zoodanig stuk van SCHULAU. Dit bevat echter bovendien nog resten van Olenus truncatus Brünn.

Als vaste rots komt dergelijke alluinlei met deze trilobieten-varieteit in Zweden (met inbegrip van Oeland en Bornholm) op verschillende plaatsen voor, gelijk mij meegedeeld werd door Prof. MOBERG, wien ik een stuk van het zwerfblok liet zien.

Sterrenkunde. — De Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN biedt eene mededeeling aan: *„Over de periodiciteit met het jaargetijde in de gangen van het hoofduurwerk der sterrenwacht te Leiden* Horwĕ *No* 17." 2de Gedeelte.

III. *Het tijdvak* 1862—1874.

9. Zooals ik reeds vermeldde zijn omtrent den gang van pendule Horwĕ 17 gedurende dit tijdvak door KAISER verschillende onderzoekingen verricht en ook gedeeltelijk bekend gemaakt.

De bekend gemaakte onderzoekingen betreffen het tijdvak 1862 Mei—1864 Augustus [5]). KAISER ondernam later, in den herfst van 1870 een nieuw onderzoek op het 8-jarig tijdvak 1862—1870 hernstende [6]), dat daarna in 1872 door hem werd voortgezet en over de laatste maanden uitgebreid [7]). KAISER arbeidde aan dit onderzoek, welks uitkomsten hij in het 3de deel der Annalen van de sterrenwacht wilde opnemen, tot in de laatste maanden zijns levens. Bij zijn dood was het echter onvoltooid.

---

[1]) TULLBERG, Om Agnostus-arterna i de Kambriska aflagringarne vid Andrarum. Sveriges geologiska Undersökning. Ser. C. N:o 42 pag. 25.

[2]) BRÖGGER, Die Silurischen Etagen 2 und 3 im Kristianiagebiet und auf Eker. Pag. 56. Taf. 1. fig. 10 a b c.

[3]) POMPECKI, Die Trilobiten-Fauna der Ost- und Westpreussischen Diluvialgeschiebe. Beiträge zur Naturkunde Preussens herausgegeben von der Physikalisch-Ockonomischen Gesellschaft zu Königsberg. Pag. 15, Taf. IV, fig. 24 a b.

[4]) GOTTSCHE, Die Sedimentär-Geschiebe der Provinz Schleswig-Holstein, pag. 11.

[5]) F. KAISER l. c.

[6]) Zie: Verslag van den staat der sterrenwacht te Leiden 1870—71 pag. 15,

[7]) Zie: Verslag van den staat der sterrenwacht te Leiden 1871—72 pag. 14,

De gevonden uitkomsten hadden KAISER ook niet geheel bevredigd. Hij was bij zijn onderzoek op verschillende zonderlinge onregelmatigheden gestuit, terwijl hij zich tevens niet ontveinsd had dat de gebruikte barometerstanden, een der grondslagen van het onderzoek, ook na zoo goed mogelijke verbetering, nog met vrij aanzienlijke systematische fouten konden aangedaan zijn. Die barometerstanden waren nl. door hem afgeleid uit de driemaal daags door hem zelven verrichte aflezingen van een in zijne werkkamer opgehangen ouden gebrekkigen kwikbarometer van BUTTI (gedurende anderhalf jaar van eene aneroide), wiens correctie bepaald werd door eenige gelijktijdige aflezingen van den barometer in de meridiaanzaal te hulp te nemen. Die correctie bleek te varieeren met de barometerhoogte en tevens in den loop der jaren aanzienlijk te zijn toegenomen, terwijl eindelijk de temperatuur van den barometer in wijde grenzen onzeker was.

Het kwam daarom H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, toen hij zich in 1873 voorstelde het onderzoek der pendule weder op te vatten, noodzakelijk voor zich eerst omtrent den luchtdruk, waaraan de pendule onderworpen was geweest, betere gegevens te verschaffen [1]), en hij wilde deze afleiden door de regelmatige barometeraflezingen verricht aan het Meteorologisch Instituut te Utrecht te hulp te nemen.

Vooreerst moesten daartoe de standvastige verschillen tusschen de barometeraflezingen te Utrecht en die te Leiden in de meridiaanzaal onderzocht worden, en uit omvangrijke berekeningen, die in latere jaren voortgezet zijn, is ten slotte gebleken dat, na het aanbrengen der voor beide noodige verbeteringen [2]) en na herleiding voor hoogteverschil, de barometerstanden op beide plaatsen gemiddeld volkomen overeenstemden [3]).

Na deze voorbereidingen is echter H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN door tijdsgebrek verhinderd geworden zich verder met het onderzoek van pendule HOHWÜ 17 bezig te houden.

10. Toen in het voorgaande jaar het onderzoek der pendule in het tijdvak 1862—74 door mij weder opgevat werd, heb ik eene poging om voor den barometer van BUTTI betrouwbare correcties af te leiden weldra opgegeven en mij ook tot de aflezingen te Utrecht gewend. Het is daarbij gebleken dat men op deze wijze, ten minste voor den gemiddelden barometerstand in tijdvakken van eene maand, eene voor ons doel voldoende nauwkeurigheid kan bereiken.

---

[1]) Zie: Verslag van den staat der sterrenwacht te Leiden 1872—73 pag. 4.

[2]) Zie omtrent de fouten van den barometer te Utrecht: J. D. VAN DER PLAATS Over den barometer van het K. Nederl. Meteor. Inst. (*Meteor. Jaarb. voor 1888*), terwijl voor Leiden de Normaal-barometer van FUESS als standaard geldt.

[3]) Zie ook: Annalen der Sternwarte in Leiden. Band VI S. CXIV—CXVI.

Ik kon over aflezingen van den Utrechtschen barometer te 20^{u}, 2^{u} en 10^{u} beschikken en leidde daaruit voor het geheele tijdvak gemiddelde op 0° herleide barometerstanden af [1]). Buitendien echter zijn voor de laatste maanden barometeraflezingen te Leiden beschikbaar. In 1873 Juli is men nl. begonnen den barometer in de meridiaanzaal regelmatig 5 maal per dag af te lezen, en ik kon nu ook daaruit, op dezelfde wijze als ik dit voor het tijdvak na 1877 gedaan had, gemiddelde barometerstanden afleiden en die op 0° herleiden.

Hier volgt eene vergelijking der op beide wijzen verkregen maandmiddentallen.

	L. — U.		L. — U.
1873 Juli	+ 0.3 Mm.	1873 Dec.	+ 0.3 Mm.
Aug.	0.0	1874 Jan.	— 0.2
Sept.	— 0.2	Febr.	+ 0.2
Oct.	— 0.2	Maart	+ 0.3
Nov.	— 0.1	April	+ 0.1

De verschillen zijn vrij klein en zouden misschien nog kleiner zijn, als niet bij alle berekeningen honderdste deelen van millimeters verwaarloosd waren. De gemiddelde waarde bedraagt slechts + 0.05 Mm.

11. Ter afleiding van de temperatuur der pendule kon ik over de volgende gegevens beschikken.

Van 1862 tot 1866 Mei werd 's morgens te 8 u. 30 m. een thermometer aan den pendulepijler afgelezen. Eerst daarna vangen regelmatige aflezingen aan van de twee thermometers in de kast der pendule, doch van 1866 Juni tot 1873 Juni geschiedden die nog alleen te 8 u. 30 m. 's morgens. Sedert 1873 Juli zijn beide thermometers 5 maal daags afgelezen.

Van 1873 Juli af kon ik dus daggemiddelden vormen van de temperatuur volgens den bovensten thermometer in de pendulekast, op dezelfde wijze als dit na 1877 geschied is, doch voor de vroegere tijdvakken moest ik trachten zoo goed mogelijk zulke daggemiddelden uit de beschikbare aflezingen af te leiden.

Om de daartoe noodige herleidingen te vinden vergeleek ik:

1°. voor de jaren 1871, 1872 en 1873 de aflezingen te 8 u. 's morgens van den bovensten thermometer in de pendulekast met die van den thermometer aan den pendulepijler;

2°. voor de jaren 1873—75 de aflezingen van den bovensten thermometer in de kast te 8 u. 's morgens met hare dagmiddentallen.

Uit die beide vergelijkingen vond ik de volgende maandmiddentallen der verschillen Δ_1 = kast — pijler en Δ_2 = dagmiddental —

[1]) Ik vormde dagmiddentallen door het gemiddelde te nemen van de aflezingen te 10^{u}, 20^{u}, 2^{u}, 10^{u} gevende aan de beide uiterste half gewicht.

afl. 8 uur, waarbij alles in graden Réaumur uitgedrukt is, en de nulpuntscorrecties reeds zijn aangebracht.

	$\angle_1$	$\angle_2$		$\angle_1$	$\angle_2$
Jan.	+ 0.21	+ 0.22	Juli	+ 0.01	+ 0.36
Febr.	.11	.19	Aug.	.19	.41
Maart	.14	.44	Sept.	.16	.46
April	.15	.48	Oct.	.20	.26
Mei	.06	.38	Nov.	.16	.29
Juni	.03	.47	Dec.	.16	.04

Hiernaar nam ik aan dat voor $\angle_1$ voor alle maanden het algemeene middental + 0.13 geldt, terwijl ik voor $\angle_2$ aannam :

October—Februari + 0.20
Maart—September + 0.43

Met behulp van deze waarden en van de bepaalde nulpuntsfouten, die gedeeltelijk veranderlijk met den tijd bleken te zijn, werden de benoodigde herleidingen aangebracht.

Tevens voerde ik ook voor deze periode, toen nog slechts één kast de pendule omgaf, vergelijkingen uit tusschen de temperaturen volgens den bovensten en den ondersten thermometer. Ik deel alleen de uitkomsten mede die ik in de jaren 1873—76 voor het gemiddelde der 5 dagelijksche aflezingen vond.

	B.—O.		B.—O.
Jan.	+ 0.32	Juli	+ 0.44
Febr.	+ 0.34	Aug.	+ 0.40
Maart	+ 0.38	Sept.	+ 0.34
April	+ 0.42	Oct.	+ 0.30
Mei	+ 0.44	Nov.	+ 0.31
Juni	+ 0.44	Dec.	+ 0.31

Deze verschillen zijn verbeterd voor de nulpuntsfouten.

12. Op een paar uitzonderingen na gebruikte ik tot 1872 dezelfde tijdsbepalingen, waaruit Kaiser zijne maandmiddentallen van den gang gevormd had, doch ik kon daaraan eenige verbeteringen aanbrengen. Terwijl de pendule in 1861 Juni in gang was gebracht, liet ik mijn onderzoek, evenals Kaiser gedaan had, eerst met 1862 Mei aanvangen, terwijl het met 1874 April kort voor de ingetreden storing eindigt.

De waargenomen gangen werden vooreerst herleid op 760 Mm. bij 0° en op + 10° R. Voor den coëfficiënt b werd weder + 0^s.0140 aangenomen (Kaiser vond bij zijn laatste onderzoek + 0^s.0134) en voor c nam ik naar de gemiddelde uitkomst van het laatste onderzoek van Kaiser, in aanmerking nemende dat ik nu op 0° herleide barometerstanden gebruikte, — 0^s.0174 aan.

In de hier volgende tabel hebben alle kolommen dezelfde beteekenis als in de overeenkomstige tabel voor het tijdvak 1877—1898.

	Waarg. D. G.	Bar.	Temp.	Gered. D. G. I	Gered. D. G. II	W.—R.
	s			s	s	
1862 Mei	— 0.322	759.5	+ 12.7	— 0 268	— 0.299	+ 15
Juni	0 390	58.2	13.0	0.313	333	— 19
Juli	0.408	60.3	13.8	0.346	350	— 36
Aug.	0 424	60.6	14 5	0.354	341	— 27
Sept.	0.328	62.9	13 0	0.317	290	+ 24
Oct.	0 346	59.4	10.6	0.328	294	+ 20
Nov.	0.245	60.0	6.2	0.311	280	+ 34
Dec.	0.192	61.6	5 0	0.301	281	+ 33
1863 Jan.	0 301	56.9	4.8	0.348	344	— 30
Febr.	0.141	69.1	5 2	0.352	365	— 51
Maart	0 246	58 4	6.4	0.287	314	0
April	0.237	61.0	8.8	0.272	306	+ 8
Mei	0.213	61.7	10.8	0.223	254	+ 60
Juni	0.388	59.9	13.6	0.324	344	— 30
Juli	0.247	64.3	14.2	0.234	238	+ 76
Aug.	0.415	60.1	15.1	0.327	314	0
Sept.	0.404	58.2	11.8	0.348	321	— 7
Oct.	0.442	58.8	10.3	0.420	386	— 72
Nov.	0.237	63.9	6.4	0.355	324	— 10
Dec.	— 0.277	63.1	6.0	0.390	370	— 56
1864 Jan.	+ 0.032	68.8	0.8	0.251	247	+ 67
Febr.	— 0.165	59.8	2.2	0.298	311	+ 4
Maart	0.305	54.0	5.1	0.306	333	— 18
April	0.121	63.9	6.9	0.230	264	+ 51
Mei	0 208	61.4	10 1	0 226	257	+ 59
Juni	0.342	60.2	12.7	0.298	318	+ 2
Juli	0 375	62.0	13.9	0.335	339	— 13
Aug.	0.347	63.2	13 2	0.336	323	+ 9
Sept.	0.401	61.2	12.5	0.374	347	— 9
Oct.	0.369	59.0	8.7	0.378	344	0
Nov.	0.268	58.8	4.6	0.345	314	+ 35
Dec.	0.163	63.8	1.2	[0.369]	370	— 15

	Waarg. D. G.	Bar.	Temp.	Gered. D. G. I	Gered. D. G. II	W.—R.
	s			s	s	
1865 Jan.	— 0.433	750 0	+ 2.4	— 0.425	— 0.421	— 60
Febr.	0.210	59.5	1.1	0.358	371	— 5
Maart	0.264	57.9	2.7	0.362	389	— 17
April	0.278	65.2	8.6	0.375	409	— 31
Mei	0.390	61.1	12.3	0.365	396	— 12
Juni	0.352	65.3	12.6	0.381	401	— 11
Juli	0.464	61.2	15.4	0.387	391	+ 5
Aug.	0.487	59.0	14.0	0.403	390	+ 11
Sept.	0.389	68 2	14.1	0.433	406	+ 1
Oct.	0.485	53.3	9.5	0.400	366	+ 46
Nov.	0.376	60.1	6.5	0.438	407	+ 11
Dec.	0.237	68.6	4.1	0.460	440	— 17
1866 Jan.	0.366	58.7	5.1	0.433	429	— 2
Febr.	0.473	54.4	4.7	0.487	500	— 69
Maart	0.425	54.3	4.8	0.435	462	— 27
April	0.394	60 2	8.4	0.425	459	— 21
Mei	0.347	61.7	9.2	0.385	416	+ 25
Juni	0.479	60.2	14.9	0.397	417	+ 26
Juli	0.477	59 9	14.1	0.405	409	+ 35
Aug.	0.536	56.6	13.3	0.431	418	+ 27
Sept.	0.599	56.7	12.5	0.509	482	— 36
Oct.	0.392	64.9	9.1	0.477	443	+ 3
Nov.	0.421	58.6	7.1	0.451	420	+ 26
Dec.	0.351	60.6	5.2	0.443	423	+ 23
1867 Jan.	0.376	52.9	2.2	0.413	409	+ 36
Febr.	0.285	64.4	5.5	0.425	438	+ 7
Maart	0.407	56.2	3.8	0.462	489	— 45
April	0.457	55 9	7.8	0.438	472	— 29
Mei	0.396	59.8	10 4	0.386	417	+ 25
Juni	0.413	63.4	13.0	0.409	429	+ 11
Juli	0.497	59.1	13.3	0.427	431	+ 7
Aug.	0.505	62.2	14.4	0.459	446	— 10

	Waarg. D. G.	Bar.	Temp.	Gered. D. G. I	Gered. D. G. II	W.—R.
	s			s	s	
1867 Sept.	— 0.484	763 7	+ 13.2	— 0.480	— 0.453	— 19
Oct.	0.455	59.4	8.9	0.466	432	0
Nov.	0.312	65.9	6.4	0.458	427	+ 2
Dec.	0.266	62.2	3.1	0.417	397	+ 30
1868 Jan.	0.288	58.9	2.1	0.410	406	+ 19
Febr.	0.298	64.6	4.9	0.451	464	— 41
Maart	0.392	60.6	5.8	0.383	410	+ 11
April	0.344	60.4	7.4	0.395	429	— 10
Mei	0.359	62.6	12 5	0.351	382	+ 35
Juni	0.396	65.6	14.0	0.404	424	— 9
Juli	0.493	62.4	16.5	0.414	418	— 5
Aug.	0 592	60.0	16.1	0.486	473	— 62
Sept.	0.510	59.3	13.2	0.444	417	— 8
Oct.	0.381	60.3	8.4	0.413	379	+ 28
Nov.	0.263	61.7	5.6	0.364	333	+ 71
Dec.	0 421	52.4	5.9	0.386	366	+ 36
1869 Jan.	0.237	63.7	2.9	0.413	409	— 9
Febr.	0.269	60.9	5.7	0.357	370	+ 28
Maart	0.318	56.4	3.7	0 378	405	— 9
April	0.336	62.4	8.8	0.391	425	— 31
Mei	0.383	57.2	9.9	0.346	377	+ 14
Juni	0.358	63.0	11.0	0.383	403	— 14
Juli	0.415	64.2	14.4	0 397	401	— 14
Aug.	0 420	64.2	13.6	0.416	403	— 18
Sept.	0 456	58.0	12.8	0.379	352	+ 31
Oct.	0.409	61.3	9.2	0.441	407	— 26
Nov.	0.340	58.6	6.0	0.390	359	+ 20
Dec.	0.349	56.5	2.9	0.424	404	— 27
1870 Jan.	0.202	62.7	3.1	0.360	356	+ 19
Febr.	0.132	60.0	0.9	[0.290]	344	+ 29
Maart	0.280	61.6	3.9	0 408	435	— 63
April	0.226	65.1	7.7	0.337	371	0

	Waarg. D. G.	Bar.	Temp.	Gered. D. G. I	Gered. D. G. II	W.—R.
	s			s	s	
1870 Mei	— 0.299	763.4	+ 9.9	— 0.349	— 0.380	— 10
Juni	0.352	63.9	12.5	0.363	383	— 14
Juli	0.457	61.1	14.9	0.387	391	— 23
Aug.	0.536	58.5	14.4	0.438	425	— 58
Sept.	0.341	64.4	11.4	0.379	352	+ 14
Oct.	0 475	54.7	8.9	0.420	386	— 21
Nov.	0.388	56.3	5.9	0.407	376	— 12
Dec.	0.217	59.5	1.8	[0.353]	366	— 3
1871 Jan.	0.167	58.9	0.1	0.324	320	+ 42
Febr.	0.114	63.5	2.5	0.293	306	+ 55
Maart	0.198	62.7	6.0	0.306	333	+ 28
April	0.348	57.6	7.2	0.363	397	— 36
Mei	0.250	63.2	9.1	0.311	342	+ 18
Juni	0.391	58.9	11.6	0.348	368	— 8
Juli	0.458	58.7	14.0	0.370	374	— 14
Aug.	0.427	62.9	15.0	0.381	368	— 8
Sept.	0.475	59.3	12.8	0.416	389	— 29
Oct.	0.357	61 7	7.6	0.423	389	— 29
Nov.	0.309	60.9	3.7	0.432	401	— 41
Dec.	0.178	64.5	2.1	0.378	358	+ 2
1872 Jan.	0.285	54.6	3.6	0.320	316	+ 44
Febr.	0 273	59.8	4.5	0.366	379	— 19
Maart	0.294	57.4	5.9	0.329	356	+ 4
April	0.317	58.7	8.2	0.330	364	— 4
Mei	0.344	59.5	9.6	0.344	375	— 15
Juni	0.385	60.4	13.1	0.337	357	+ 3
Juli	0.400	60.7	15.5	0.314	318	+ 42
Aug.	0.430	60.4	14.6	0.356	343	+ 17
Sept.	0.464	57.6	13.1	0.376	349	+ 11
Oct.	0.430	55.8	8.8	0.392	358	+ 2
Nov.	0.417	55.3	6.9	0.405	374	— 14
Dec.	0.377	52.3	5.1	0.354	334	+ 26

	Waarg. D. G.	Bar.	Temp.	Gered. D. G. I	Gered. D. G. II	W.—R.
	s			s	s	
1873 Jan.	— 0.301	757 6	+ 4.5	— 0.363	— 0.359	+ 1
Febr.	0.208	63.6	2.3	0.392	405	— 45
Maart	0.249	57.5	4.8	0.304	331	+ 29
April	0 263	59.8	7.5	0.304	338	+ 22
Mei	0.310	60.1	8.7	0.334	365	— 5
Juni	0.337	60.9	12.7	0 303	323	+ 37
Juli	0.405	61.2	14.8	0.338	342	+ 18
Aug.	0.429	60.7	14.6	0.359	346	+ 14
Sept.	0.406	60 5	11.5	0.387	360	0
Oct.	0.426	58.0	9.7	0.403	369	— 9
Nov.	0.352	59.2	5.9	0 412	381	— 21
Dec.	0.193	69.2	5.0	0 409	389	— 29
1874 Jan.	0.253	63.0	4.3	0.394	390	— 30
Febr.	0.180	63.8	3.6	0.344	357	+ 3
Maart	0.168	65.8	5.5	0.327	354	+ 6
April	0.275	59.0	8.5	0.287	321	+ 39

Alvorens de hierboven medegedeelde gereduceerde gangen I voor mijn verder onderzoek te gebruiken [1]), heb ik wederom nagegaan hoe de gangen bij temperaturen onder 0° zich tot de overigen verhouden. Daarbij bleek dat eene systematische afwijking der eerstgenoemden nu veel minder op den voorgrond treedt dan in het tijdvak 1877—98. Eigenlijk is zij alleen duidelijk in de beide maanden 1870 Februari en December, en ik heb ten slotte alleen voor deze en buitendien nog voor 1864 December de dagen met temperaturen onder 0° uitgesloten [2]).

De gewijzigde gereduceerde gangen I en de bijbehoorende temperaturen zijn voor die maanden:

---

[1]) Bij de vergelijking der gereduceerde gangen I voor de beide eerste jaren met die welke door Kaiser in zijne verhandelingen gevonden worden, is in het oog te houden dat mijne waarden voor 760 Mm. bij eene temperatuur van den barometer van 0° gelden, terwijl die van Kaiser gerekend kunnen worden te gelden voor 760 Mm. bij + 10°.

[2]) Gedurende 8 andere maanden waren de afwijkingen klein en van verschillend teeken.

		Temp.	Gered. D. G. I.
1864	December	+ 2.4	— 0^s.390
1870	Februari	+ 1.9	— 0 .331
	December	+ 3.6	— 0 .386

13. Vooreerst heb ik nu nagegaan, in hoeverre het niet periodieke deel van den gang, de term a, zich in het beschouwde tijdvak veranderd heeft.

Ik heb daartoe de maandmiddentallen tot jaargemiddelden vereenigd en hieronder volgen deze voor jaren aanvangende met Mei

1862	— 0^s.316	1868	— 0^s.400
1863	.309	1869	.384
1864	.350	1870	.368
1865	.421	1871	.367
1866	.436	1872	.353
1867	.428	1873	.358

Men ziet dat de gang eerst grooter negatief en daarop weder wat kleiner geworden is, en dat hij in de laatste 4 jaren nagenoeg standvastig is gebleven.

Naar deze waarden en de overeenkomstige voor jaren aanvangende met Augustus, November en Februari werd op dezelfde wijze als voor het vroeger beschouwde tijdvak eene kromme geconstrueerd om in eerste benadering de verandering van a met den tijd voor te stellen.

14. In de tweede plaats werd de invloed van de temperatuur nader onderzocht en werd nagegaan:

1°. in hoeverre, als men een lineairen invloed aanneemt, de aangenomen temperatuurscoëfficiënt aan het geheele tijdvak voldoet,

2°. of zich ook een kwadratische invloed van de temperatuur openbaart.

Voor het eerste onderzoek hield ik de verschillende jaren gescheiden, met dien verstande dat de jaren gerekend werden aan te vangen met Februari. Ik gebruikte 1° de afwijkingen der maandmiddentallen van hunne jaargemiddelden, 2° de afwijkingen dierzelfde maandmiddentallen van de aan de kromme ontleende waarden van a, terwijl in de 3e en de 4e plaats diezelfde berekeningen nogmaals uitgevoerd werden met gebruik, niet van de maandmiddentallen zelven, doch van de gemiddelde uitkomsten die gevonden worden, als men de eerste maand met de laatste samentrekt, de tweede met de voorlaatste enz., waardoor reeds dadelijk de invloed van den „supplementairen term" nagenoeg geëlimineerd wordt.

Zoo werden als correcties van den aanvankelijk aangenomen coëfficient — 0°.0174 de volgende 4 reeksen van waarden gevonden, uitgedrukt in tienduizendste deelen van secunden.

	I	II	III	IV
1863	+ 5	+ 4	+ 9	+ 9
1864	+ 28	+ 10	+ 13	0
1865	+ 1	+ 4	+ 6	+ 7
1866	+ 14	+ 17	+ 10	+ 14
1867	— 11	— 6	— 11	— 10
1868	— 26	— 23	— 31	— 32
1869	— 11	— 11	— 15	— 17
1870	— 33	— 28	— 38	— 35
1871	— 26	— 27	— 41	— 41
1872	+ 20	+ 18	+ 15	+ 12
1873	+ 33	+ 35	+ 29	+ 31

De uitkomsten der 4 berekeningen stemmen op weinig na overeen en de waarde der temperatuurscoëfficiënt blijkt in dit tijdvak veel minder gevarieerd te hebben dan in het volgende. Eene kleine schommeling van denzelfden aard als toenmaals schijnt echter te hebben plaats gevonden, en men zou misschien mogen aannemen, naar de 2e rekening die naar ik meen de voorkeur verdient:

1863—66	$\Delta c = +\ 9$	$c = -\ 0^s.0165$
1867—71	$-\ 19$	$-\ 0\ .0193$
1872—73	$+\ 26$	$-\ 0\ .0148$

Uit alle jaren samen zou gevonden worden:

1863—73 $\Delta c = -\ 1$ $c = -\ 0^s.0175$

Het onderzoek naar het bestaan van een kwadratischen term heb ik alleen voor het gemiddelde der 11 jaren uitgevoerd, en ik gebruikte daartoe de afwijkingen naar de 2e en de 4e rekenwijze.

Zoo werd gevonden, gevende aan Δc_1 en c_2 dezelfde beteekenis als vroeger, d. i. die van coëfficiënten van $t - t_0$ en $(t - t_0)^2$, waarin t_0 de gemiddelde temperatuur $+ 8°.6$ *R.* voorstelt, en beide uitdrukkende in tienduizendste deelen:

	Δc_1	c_2
2e Rek.	+ 0.5	— 0.92
4e "	— 6.2	— 0.43

Een kwadratische term is dus, ten minste voor het gemiddelde der 11 jaren, volkomen onmerkbaar.

15. Het kwam mij niet noodzakelijk voor, het onderzoek omtrent den supplementairen term te doen voorafgaan door het aanbrengen van verbeteringen voor den temperatuurscoëfficiënt. De gevonden gemiddelde waarde komt toch zoo goed als volkomen overeen met die welke oorspronkelijk aangenomen was, en de afwijkingen van die middelwaarde zijn zeker niet groot geweest.

Ik gebruikte de afwijkingen der maandmiddentallen van de waarden van a naar de kromme en liet de jaren met Mei aanvangen.

Ter plaatsbesparing geef ik hier alleen de gemiddelde uitkomsten voor 4 groepen van telkens 3 jaren en daarnevens de algemeene middentallen.

	62—64	65—67	68—70	71—73	1862—1873
Mei	+ 76	+ 44	+ 46	+ 29	+ 48
Juni	+ 4	+ 29	+ 9	+ 30	+ 18
Juli	+ 12	+ 20	— 9	+ 19	+ 10
Augustus..	— 20	— 3	— 58	— 5	— 22
September	— 26	— 45	— 14	— 32	— 29
October...	— 52	— 17	— 40	— 45	— 38
November.	— 10	— 18	— 4	— 55	— 22
December.	— 30	— 8	— 17	— 20	— 19
Januari...	— 9	+ 14	+ 14	+ 1	+ 5
Februari .	— 2	— 22	+ 51	— 8	+ 5
Maart	+ 18	+ 6	+ 13	+ 39	+ 19
April	+ 46	+ 13	+ 13	+ 52	+ 31

In ieder der 4 gedeeltelijke uitkomsten is de supplementaire ongelijkheid duidelijk zichtbaar en hare grootte is van dezelfde orde als in het tijdvak 1877—98. Er blijkt verder geen aanleiding te bestaan in die grootte gedurende het 12-jarig tijdperk 1862—74 eenige verandering aan te nemen.

Ik heb dus getracht de algemeene middentallen door eene formule voor te stellen, en het bleek dat dit vrij goed kon geschieden door de eenvoudige sinusformule:

$$\Delta g = + 0^{s}.0341 \cos 2\pi \frac{T - Apr.\ 23}{365}.$$

De hiernaar geteekende sinusoïde, benevens de waarnemingspunten

die zij moet voorstellen, is weergegeven in Fig. 4, terwijl hieronder de verschillen volgen tusschen waarneming en kromme in duizendste deelen van secunden.

Mei	+ 17	Sept.	— 2	Jan.	+ 9
Juni	— 2	Oct.	— 4	Febr.	— 8
Juli	+ 6	Nov.	+ 9	Maart	— 8
Aug.	— 9	Dec.	+ 1	April	— 3

Dat de supplementaire term zich door eene enkelvoudige sinusoïde laat voorstellen en eene halfjaarlijksche ongelijkheid zich niet vertoont is in overeenstemming met de boven gevonden uitkomst dat een term afhankelijk van het kwadraat der temperatuur niet kon aangetoond worden [1]). Beide uitkomsten zijn eigenlijk gelijkwaardig.

16. Ten slotte heb ik weder getracht de maandmiddentallen der gangen zoo goed mogelijk van alle periodieke termen te bevrijden. Daarbij heb ik geene nadere verbeteringen voor den invloed der temperatuur aangebracht, daar de verandering van hare coëfficiënt — terwijl juist de uitkomsten van 1871 en 1873 het meest onderling verschillen — mij nog niet genoegzaam scheen vast te staan.

Ik bracht dus alleen reducties aan voor den supplementairen term naar de boven gegeven formule en de aldus verbeterde gangen zijn in de vroegere tabel in de kolom Gered. D. G. II opgenomen.

De op deze wijze verkregen waarden voor de term a zijn zoo goed mogelijk door eene eenvoudige kromme voorgesteld, die hier in Fig, 5 wordt weergegeven. In die figuur zijn tevens opgenomen de waarnemingsuitkomsten, doch niet voor elke maand afzonderlijk, maar telkens voor het gemiddelde van 3 opvolgende maanden [2]).

Ik heb getracht deze kromme ongeveer even eenvoudig te trekken als die voor het tijdvak 1878—98. De overblijvende verschillen $W.—R.$ ($R.$ = kromme) zijn opgenomen in de laatste kolom der tabel.

Deze verschillen voeren tot de volgende middelbare bedragen die men zou kunnen beschouwen als de middelbare fouten van een maandmiddental:

1862—1867 M. F.	$= \pm$ 0^s.0309
1868—1874	.0273

---

[1]) In het 1e gedeelte dezer mededeeling is bij de opmerking aan het slot van § 7, pag. 24 (42) niet genoegzaam in het oog gehouden dat, zoolang eene physische verklaring van den „supplementairen term" nog niet gegeven is, eene veranderlijkheid dezer laatste en een veranderlijke term met het kwadraat der temperatuur eigenlijk even waarschijnlijk mogen genoemd worden.

[2]) Op pag. 24 (42) was verzuimd op te merken dat in Fig. 3, welke het tijdvak 1878—1898 voorstelt, evenzoo gehandeld is.

terwijl men, bij niet in rekening brengen van den supplementairen term, zou gevonden hebben:

1862—1867 M. F. = ± 0^s.0382
1868—1874 .0377

welke waarden wederom aanmerkelijk grooter zijn.

IV. *Het tijdvak* 1899—1902.

17. Sedert de opstelling der pendule Hohwü 17 in 1898 December in de nis van den grooten pijler der sterrenwacht, worden zijne gangen onder voortdurende contrôle gehouden door berekeningen, welke onmiddellijk na de verrichte tijdsbepalingen door den Heer Hamersma, oud-opperstuurman der Nederl. Marine uitgevoerd worden. Tevens worden door hem na afloop van elke maand middentallen van den gang gevormd en in grafische voorstellingen uitgezet. Met eene geringe wijziging konden deze uitkomsten aan het volgende onderzoek ten grondslag worden gelegd.

Deze wijziging betreft eene kleine verbetering der barometerstanden, welke daaruit voortvloeit dat de temperatuur der pendule nu niet meer dezelfde is als die van den barometer in de meridiaanzaal. De barometer-aflezingen werden daarom herleid tot wat zij zouden geweest zijn bij eerstgenoemde temperatuur [1]). Daar mijn onderzoek, dat nog slechts 3 jaren kan omvatten, toch als voorloopig moet beschouwd worden, scheen het niet noodig de oorspronkelijke middentallen door die volgens de barograaf-diagrammen te vervangen. De constante correctie van den gebruikten barometer is ook niet in rekening gebracht.

De temperaturen werden even als vroeger bepaald naar de aflezingen van den bovensten van twee in de pendulekast opgehangen thermometers. De vroegere thermometers waren echter vervangen door twee andere met honderddeelige schalen. Gedurende een jaar werd daarenboven de temperatuur in de nis beneden de pendulekast doorloopend bepaald door middel van een thermograaf van Richard. Daaruit is toen gebleken dat, zelfs daar, van eene dagelijksche periode in de temperatuur onder geene omstandigheid iets te bespeuren viel.

In het algemeen zijn de temperatuursveranderingen nu veel langzamer en geleidelijker geworden, terwijl de temperatuur in den winter aanmerkelijk minder laag daalt, hetgeen ook in de maandmiddentallen zichtbaar is. In de nu beschouwde jaren daalde de temperatuur in de pendulekast niet beneden + 2°.

---

[1]) De herleiding bedroeg ten hoogste 0.4 mM.

Evenals voor de andere tijdvakken geschied is, deel ik nog de verschillen mede, die in dit tijdperk, op de nieuwe standplaats der pendule, tusschen de aflezingen van den bovensten en den ondersten thermometer gevonden zijn. Hieronder volgen de maandmiddentallen dezer verschillen, gemiddeld voor de 5 waarnemingsuren en voor de 3 jaren 1899—1901:

Januari	+ 0°.02	Juli	+ 0.21
Februari	+ 0.01	Augustus	+ 0.17
Maart	+ 0.01	September	+ 0.06
April	+ 0.02	October	+ 0.02
Mei	+ 0.05	November	+ 0.01
Juni	+ 0.15	December	+ 0.02

De verschillen zijn nu uitgedrukt in graden Celsius. De nulpuntsfouten van deze thermometers zijn onmerkbaar.

18. De waargenomen dagelijksche gangen werden oorspronkelijk op 760 Mm. en + 10° C. herleid door middel van de coëfficiënten

$$b = + 0^{s}.0140$$
$$c = - 0^{s}.0170$$

In de hieronder volgende tabel is echter, ter vorming der Gered. D. G. I, bovenstaande waarde der temperatuurscoëfficiënt, welke aanvankelijk uit een kort tijdvak afgeleid was, reeds vervangen door de beter met de waarnemingen sluitende waarde

$$c = - 0^{s}.0220$$

De beteekenis van de twee laatste kolommen der tabel zal hierna aangegeven worden.

De 4 eerste maanden na de opstelling en regeling der pendule, gedurende welke haar gang zich nog eenigszins veranderlijk betoonde, zijn buiten rekening gelaten en niet in de tabel opgenomen.

	Waarg. D. G.	Bar.	Temp.	Gered. D. G. I	Gered. D. G. II	Gered. D. G. III
					$-0^{s}.157$	$-0^{s}.169$
1899 Mei	$-0^{s}.116$	763 2	+ 11.8	$-0^{s}.121$	— 4	+ 6
Juni	0 132	65 7	15 0	0 102	+ 17	+ 30
Juli	0.192	65 4	18.1	0.090	+ 42	+ 43
Aug.	0.228	66.0	18.7	0.120	+ 36	+ 31
Sept.	0.353	59.1	16.0	0.208	— 11	— 14

	Waarg. D. G.	Bar.	Temp.	Gered. D. G. I	Gered. D. G. II	Gered. D. G. III
					— 0.157	—0.169
1899 Oct.	— 0.160	767.0	+ 11.7	— 0.221	+ 1	— 4
Nov.	0.156	67.4	11.6	0.225	— 13	— 6
Dec.	0.048	61.7	5.7	0.167	+ 13	+ 10
1900 Jan.	0.097	59.6	5.7	0.186	— 30	— 29
Febr.	0.158	52.8	5.4	0.158	— 18	— 29
Maart	0.058	61.1	6 5	0.151	— 22	— 33
April	0.065	62.2	8.4	0.131	— 10	— 13
Mei	0.153	62.2	11.7	0.147	— 30	— 20
Juni	0.247	61.7	16.4	0.130	— 11	— 5
Juli	0.258	63.8	18.3	0.128	+ 4	+ 2
Aug.	0.328	62.8	18.2	0.187	— 31	— 31
Sept.	0.252	67.4	16.5	0.214	— 17	— 23
Oct.	0.278	61.9	13.6	0.226	— 4	— 10
Nov.	0.255	58.4	10.2	0.229	— 17	— 13
Dec.	— 0.129	61.2	8.8	0.172	+ 8	+ 27
1901 Jan.	+ 0.052	63.2	5.2	0.099	+ 57	+ 52
Febr.	+ 0.023	61.1	5.1	0.099	+ 41	+ 27
Maart	— 0.098	57.7	6.7	0.134	— 5	— 16
April	0.105	59.7	9.6	0.110	+ 11	+ 14
Mei	0.104	65.1	12.6	0.118	— 1	+ 9
Juni	0.216	64.3	16.0	0.144	— 25	— 16
Juli	0.266	64.5	19.3	0.125	+ 7	— 3
Aug.	0.286	65.5	19.2	0.161	— 5	— 15
Sept.	0.315	61.7	16.2	0.203	— 6	— 11
Oct.	0.266	61.7	13.5	0.212	+ 10	+ 3
Nov.	0.120	64.0	9.7	0.183	+ 29	+ 32
Dec.	0.185	56.5	7.3	0.196	— 16	— 6
1902 Jan.	0.070	62.8	7.5	0.163	— 7	+ 8
Febr.	0.034	59.6	4.6	0.147	— 7	— 26
Maart	0.107	57.9	7.8	0.126	+ 3	+ 1
April	0.085	61.6	10.0	0.107	+ 14	+ 18

19. De gereduceerde Dag. Gangen I van bovenstaande tabel doen reeds onmiddellijk zien dat, terwijl de „supplementaire ongelijkheid" duidelijk zichtbaar is, de pendule overigens in het tegenwoordige tijdperk een zeer regelmatigen gang bezit.

Vooreerst de maandmiddentallen tot 3 jaargemiddelden, van Mei tot April, vereenigende, zoo vindt men:

1899	— 0.^{s}158
1900	. 156
1901	. 157

Van eene voortgaande verandering in den gang is dus niets te bespeuren en voor het nader onderzoek van den temperatuursinvloed kan men eenvoudig de afwijkingen van het algemeene middental — 0.^{s}157 gebruiken.

Nemen wij daarbij in de eerste plaats aan dat de invloed van de temperatuur lineair is, dan vinden wij, wanneer wij 1^e de maandmiddentallen zelven, 2^e de middelwaarden voor telkens twee maanden, zoodanig dat de supplementaire ongelijkheid nagenoeg geëlimineerd wordt, nemen, als eindwaarde voor den temperatuurs-coëfficiënt resp.:

$$c = -\ 0.^s0224$$

of $$= -\ 0.\ 0220$$

dus wij vinden eene waarde welke geheel gelijk is aan die welke reeds gebruikt werd ter bepaling der Gered. D. G. I.

Onderstellen wij in de tweede plaats, dat een term, afhankelijk van de tweede macht der temperatuur aanwezig is. Men vindt dan, de beide zelfde handelwijzen als boven volgende, voor den totalen invloed der temperatuur:

$$-\ 0.^s0253\ (t—10°) + 0.^s00074\ (t—10°)^2$$

of $$-\ 0.\ 0247\ (t—10°) + 0.\ 00069\ (t—10°)^2$$

zoodat dus voor dit tijdvak een duidelijke kwadratische invloed gevonden wordt. Beide formules verschillen zeer weinig en ik neem de eerste als mijne uitkomst aan.

20. Om de gangen zoo goed mogelijk van den directen temperatuursinvloed te bevrijden, alvorens men de supplementaire ongelijkheid gaat bepalen, is het dus noodig van de 2de-machts-formule gebruik te maken. Men kan echter ook den temperatuursinvloed *evenredig aan hare* 1^e *macht aannemen*, en het geheele dan overblijvende periodieke deel van den gang als „supplementaire ongelijkheid" beschouwen.

Ik heb hier beide gedaan. Vooreerst zijn in onderstaande tabel de waarden opgenomen, die bij de eerste handelwijze voor den supplementairen term gevonden worden, eerst de uitkomsten der 3 jaren afzonderlijk, daarna hunne middelwaarden. Deze laten zich vrij goed door de volgende enkelvoudige sinusformule voorstellen:

$$\Delta y = + 0^{s}0465 \cos 2\pi \frac{T - Mei\ 3}{365}$$

De laatste kolom der tabel bevat de verschillen tusschen de waargenomen en berekende waarden. Alles is uitgedrukt in duizendste deelen van secunden.

	1899	1900	1901	Midden	W.—R.
Mei	+ 52	+ 26	+ 55	+ 44	— 2
Juni	+ 65	+ 30	+ 19	+ 38	+ 3
Juli	+ 58	+ 17	+ 12	+ 29	+ 14
Augustus . . .	+ 22	— 40	— 24	— 14	— 5
September . .	— 45	— 54	— 42	— 47	— 16
October	— 48	— 54	— 41	— 48	— 4
November. . .	— 52	— 59	— 14	— 42	+ 4
December . . .	— 25	— 8	— 41	— 25	+ 10
Januari	— 44	+ 37	— 7	— 5	+ 10
Februari . . .	— 20	+ 36	— 17	0	— 9
Maart	— 2	+ 15	+ 32	+ 15	— 16
April	+ 31	+ 58	+ 62	+ 50	+ 6

De gemiddelde waarnemingsuitkomsten benevens de hen voorstellende sinusoïde zijn weergegeven in fig. 6.

In de tweede plaats volgen in de tabel hieronder in de kolom W. de gemiddelde waarden die voor de supplementaire ongelijkheid gevonden worden, wanneer als temperatuursinvloed aangenomen wordt $- 0^{s}.0220$ $(t—10°)$. Deze zijn door eene kromme voorgesteld, die in fig. 7 weergegeven is, en de kolom $W—R$ der tabel bevat de verschillen met die kromme.

	W.	$W.—R$.		W.	$W.—R$.
Mei	+ 28	— 12	Nov.	— 55	0
Juni	+ 32	— 6	Dec.	— 21	+ 2
Juli	+ 43	+ 18	Jan.	+ 8	+ 7
Aug.	+ 1	0	Febr.	+ 22	+ 5
Sept.	— 51	— 11	Maart	+ 20	— 8
Oct.	— 63	+ 2	April	+ 41	+ 5

Zooals te verwachten was, vertoont de kromme duidelijk eene halfjaarlijksche ongelijkheid.

21. Ik heb ten slotte de maandmiddentallen der gangen herleid, zoowel volgens de lineaire temperatuursformule en de kromme van

fig. 7, als volgens de kwadratische formule en de sinusoïde van fig. 6. De aldus herleide gangen zijn in de algemeene tabel in de kolommen Gered. D. G. II en Gered. D. G. III opgenomen, d. w. z. die kolommen bevatten hunne resp. middelwaarden benevens de afwijkingen daarvan.

Uit die afwijkingen volgt als middelbare fout van een maandmiddental, wanneer men de lineaire formule aanneemt (Gered D. G. II).

$$M.\ F. = \pm\ 0^s0211$$

en wanneeer men de kwadratische formule aanneemt (Gered. D. G. III)

$$M.\ F. = \pm\ 0.^s0218.$$

Beide herleidingswijzen voeren dus tot nagenoeg even goede overeenstemming, zoodat uit de maandgangen geen voorkeur voor een van beide af te leiden valt.

Wanneer geen herleiding voor den supplementairen term aangebracht was, zou in de twee gevallen gevonden zijn:

$$M.\ F = \pm\ 0^s.0422$$
$$''\ \ = \pm\ 0\ .0398.$$

De toename der *M. F.* is dus nog aanmerkelijk grooter dan in de andere tijdvakken. De kwadratische formule geeft nu iets betere resultaten dan de lineaire, doch het verschil is niet groot.

V. *Amplitude van den slinger in het tijdvak* 1878—1888.

22. Zooals ik reeds vermeldde, liet H. G. van de Sande Bakhuyzen in 1877 aan den slinger der pendule een klein spiegeltje aanbrengen [1]), om, met behulp van het daarin teruggekaatste beeld van een voor een petroleumvlam geplaatsten metaaldraad, de slingerwijdte nauwkeuriger te kunnen bepalen. Het beeld werd door middel eener lens op eene verdeelde schaal opgevangen, waarop 1 m.M. nagenoeg correspondeerde met 0.'5 in de totale slingerwijdte, terwijl de aflezing kon geschieden tot tiende deelen van millimeters. Op deze wijze werd van 1878 April af tot 1898 gewoonlijk 4 maal daags eene bepaling der slingerwijdte verricht.

De bepalingen van de jaren 1878, 79 en 80 werden door H. G. van de Sande Bakhuyzen aan een uitvoerig onderzoek onderworpen, waarbij de invloed van temperatuur en luchtdruk en ook die van den stand van het drijfgewicht nauwkeurig nagegaan werden. Voornemens zijnde dit onderzoek voort te zetten, heeft hij zijne uitkomsten tot nu toe niet gepubliceerd.

23. Het scheen mij mogelijk dat een onderzoek dezer amplitude-waarnemingen zou kunnen bijdragen tot het vinden eener verklaring voor den in den gang gevonden supplementairen term, en ik

[1]) Zie Verslag van den staat der sterrenwacht te Leiden 1876—77 pag. 12.

wilde dus nagaan of ook de verbeterde slingerwijdten nog eene jaarlijksche ongelijkheid zouden vertoonen.

Terwijl H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN mij vergunde van zijne uitkomsten reeds nu gebruik te maken, kon ik voor de jaren 1878—1880 onmiddellijk zijne verbeterde slingerwijdten met elkander vergelijken, en heb ik verder nog getracht voor de acht volgende jaren een, zij het ook voorloopig, onderzoek uit te voeren.

Voor deze jaren verbeterde ik de in eerste benadering[1]) gevormde maandmiddentallen der amplitude voor den invloed van den luchtdruk, zooals die door H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN gevonden was. Eene verbetering voor de temperatuur kon ik niet zoo gemakkelijk aanbrengen, daar het bleek dat de invloed hiervan in den loop der jaren aanmerkelijk toegenomen is. Ten slotte heb ik daarom nu eenvoudig zoo, gehandeld, dat ik voor ieder voorjaar en iederen herfst door interpolatie tusschen de voor barometerstand gecorrigeerde maandmiddentallen waarden voor de amplitude afleidde die voor + 8° R. gelden.

De uitkomsten zijn in de volgende tabel vereenigd:

	Voorjaar	Voorjaar gered.	Herfst	H.—V.
1878	37.77	38.22	39.71	+ 1.49
1879	38.68	38.76	37.66	— 1.10
1880	38.84	40.06	39.50	— 0.56
1881	41.27	40.48	40.47	— 0.01
1882	39.70	39.18	39.19	+ 0.01
1883	38.66	35.42	35.67	+ 0.25
1884	32.19	30.70	29.22	— 1.48
1885	29.20	30.55	28.35	— 2.20
1886	31.90	32.30	32.33	+ 0.03
1887	32.71	31.86	31.68	— 0.18
1888	31.01			

Deze uitkomsten zijn uitgedrukt in millimeters op de schaal, en zij geven de totale amplitude op die schaal verminderd met 320 Mm. De 2e en de 4e kolom bevattten de uitkomsten voor voorjaar en herfst verkregen, de 3e de middentallen van twee opvolgende voorjaarsuitkomsten en de 5e de tusschen de 3e en de 4e gevormde verschillen Herfst—Voorjaar,

[1]) Meermalen ontbreken waarnemingen, zoodat dan waarden moeten aangenomen worden.

Die verschillen blijken vrij klein te zijn en hun middental bedraagt slechts — 0,38 Mm., of als men 1878 uitsluit wegens eene mogelijke verstelling van de beeldvormende lens, — 0.58 Mm., d. i. resp. —0′2 of —0.′3, terwijl de invloed van 1° R. aanvankelijk 0.′6 en later ongeveer 1′ bedroeg. Verder is het teeken van het gemiddelde verschil tegengesteld aan dat hetwelk men zou vinden, wanneer de amplitude van den slinger bij de temperatuur achterblijft.

Reeds dit oppervlakkige onderzoek schijnt dus te leeren dat in de amplitude geen analogon van den supplementairen term in den gang aanwezig is.

VI. Vergelijking der uitkomsten.

24. Wanneer men de hierboven verkregen uitkomsten in onderlingen samenhang beschouwt, dan treft het ons in de eerste plaats dat de pendule Howë 17, die nu reeds meer dan 40 jaren geloopen heeft, wel verre van de gebreken van den ouderdom te vertoonen, integendeel met de jaren in regelmaat van gang is toegenomen, Wij zagen reeds dat zoowel in het tijdvak 1862—1874 als in dat van 1878 tot 1898 de grootste regelmatigheid eerst na eenige jaren bereikt werd, hier wil ik er op wijzen dat de regelmatigheid ook van tijdvak tot tijdvak is toegenomen.

Wij vonden nl. voor de 2 eerste tijdvakken als middelbare afwijkingen der maandmiddentallen van eene eenvoudige kromme, en voor het 3e als middelbare afwijking van eene standvastige waarde:

1862—1874	± 0^s.0291
1879—1896	.0237
1899—1902	.0215

De vermindering der midb. afw. is dus aanzienlijk en, terwijl in het 3e tijdvak ook de betere standplaats tot die vermindering kan hebben medegewerkt, is het verschil tusschen het 1e en het 2e opvallend. Hierbij is nog in aanmerking te nemen dat voor de twee eerste tijdvakken een vol jaar in den aanvang buiten rekening is gelaten, terwijl voor het derde reeds de 5e maand in de rekening is opgenomen.

Alleen staat het 2e tijdvak daarin bij het 1e ten achter, dat de invloed van de temperatuur meer veranderlijk geweest is, doch dit geldt voornamelijk de laatste jaren, toen blijkbaar het reinigen van het uurwerk reeds te lang uitgesteld was.

Herleid men den voor het 3e tijdvak gevonden temperatuurscoëfficiënt tot dien voor 1e R. en den gemiddelden van het 1e tot de waarde die hij zou gehad hebben, als men de barometerstanden niet op 0° herleid had, en voegen wij daarbij de waarde die voor het middengedeelte van het 2e tijdvak [1]) gevonden is, overal afziende van kwadratische termen, dan vinden wij:

[1]) Zie verder de samenstelling op pag 21 (39).

1862—1874	$c =$	— $0^s.0196$
1885—1891		— 0 .0269
1899—1902		— 0 .0275

Tusschen het 2e en het 3e tijdvak is de slinger niet uit elkander genomen en alleen een klein roestvlekje van de ophangveer verwijderd.

25. Beschouwen wij nu de uitkomsten voor de supplementaire ongelijkheid verkregen.

Wanneer men afziet van de in sommige tijden zich vertoonende halfjaarlijksche ongelijkheid, die in verband staat met den juisten vorm van den temperatuursinvloed, dan wordt in alle tijdvakken eene supplementaire jaarlijksche ongelijkheid in den gang gevonden, die zich nagenoeg laat voorstellen door eene enkelvoudige sinusoïde met maxima omstreeks Mei 1 en November 1, en welker halve amplitude bedraagt:

1862—1874	+ $0^s.0341$
1878—1886	.0455
1887—1896	.0254
1899—1901	.0466

In het latere gedeelte van het tijdvak 1878—1898 schijnt de amplitude der supplementaire ongelijkheid merkbaar kleiner te zijn geworden, zoodat deze eindelijk in de jaren 1897—1898 nauwelijks meer zichtbaar was. Overigens blijkt de amplitude der ongelijkheid onder alle omstandigheden ongeveer hetzelfde bedrag gehad te hebben.

De vraag moet nu gesteld worden welke verklaring men voor deze ongelijkheid zal kunnen vinden.

Mathematisch laat zij zich, als men alleen de maandelijksche gangen beschouwt, nagenoeg voorstellen als een terugblijven van den invloed der temperatuur met ongeveer een halve maand. Dit kan echter niet de juiste physische verklaring geven, daar uit de gangen gedurende korte tijdvakken blijkt, dat snelle temperatuurswisselingen zich daarin nagenoeg onmiddellijk afspiegelen. Toch scheen het mij aanvankelijk mogelijk dat de juiste verklaring in deze richting zou kunnen gezocht worden, door aan te nemen dat *een deel* van de werking der temperatuur op den gang, — misschien door tusschenkomst van de elasticiteit van de ophangveer, — zich eerst na langen tijd doet gevoelen. Men zou dan echter uit de snelle temperatuurswisselingen een anderen en kleineren temperatuurscoëfficient moeten vinden als uit de vergelijking van zomer- en wintergangen, en nu schijnen, voor zoover zich dit reeds nu beoordeelen laat, terwijl het onderzoek van den Heer Weeder nog niet voltooid is, de op beide wijzen gevonden coëfficiënten in hoofdzaak overeen te stemmen. Eene bij de jaarlijksche temperatuurswisseling terugblijvende verandering in de elasticiteit van de ophangveer wordt daarenboven onwaarschijnlijk gemaakt, nu zich daarvan niets in de slingeruitwijkingen bespeuren laat.

Een tweede mogelijke verklaringsgrond scheen mij in de onderstelling te liggen, dat de temperatuur in de verschillende deelen van den slinger blijvend ongelijk is en deze temperatuursverdeeling zich systematisch wijzigt met het jaargetijde, zoodanig dat zij ook niet dezelfde is in voorjaar en herfst. Een klein verschil heeft hier toch een vrij grooten invloed. Wanneer de temperatuur van den stalen slingerstang zich met 0°.1 R. verandert, terwijl die van het kwik dezelfde blijft, dan verandert de dagelijksche gang met 0^{s}.065.

De verschillen tusschen de aflezingen van den bovensten en den ondersten thermometer in de pendulekast zullen ons omtrent die temperatuursverdeeling moeten inlichten, doch dit kan slechts gebrekkig geschieden 1^{e} wegens de geringe nauwkeurigheid der thermometers, 2^{e} daar wij niet weten hoe de temperaturen van het staal en het kwik van den slinger zich tot die van de omgevende lucht verhouden.

Raadplegen wij nu de voor de drie tijdvakken opgemaakte middelwaarden dier temperatuurverschillen, dan zien wij dat in de beide eerste het verschil: temp. boven — temp. onder werkelijk +0°.1 R. grooter is gevonden in April en Mei dan in October en November, hetgeen een verschil in den gang zou veroorzaken in teeken overeenkomend met hetgeen werkelijk gevonden is. In het 3^{e} tijdvak echter komen voorjaar en herfst nagenoeg volkomen met elkander overeen.

Het schijnt mij dus nog zeer onzeker of in deze temperatuursverdeeling de oorzaak van het besproken verschijnsel zal kunnen gevonden worden, en het feit dat, terwijl de pendule zich onder zeer verschillende omstandigheden bevond, eene gangongelijkheid van nagenoeg hetzelfde bedrag is gevonden, terwijl dit anderzijds in den loop van het 2^{e} tijdvak kleiner schijnt te zijn geworden, schijnt mij ook reeds a priori niet daarvoor te pleiten.

Ik zie dus nog geen kans voor de gevonden ongelijkheid eene voldoende verklaring te geven.

VERKLARING DER FIGUREN.

Fig. 1. Supplementaire ongelijkheid 1878—1886.
„ 2. „ „ 1887—1896.
„ 3. Niet periodiek gedeelte der Dag. Gang voor + 8°.7 R. 1878—1898.
„ 4. Supplementaire ongelijkheid 1862—1874.
„ 5. Niet periodiek gedeelte der Dag. Gang voor + 10° R. 1862—1874.
„ 6 Supplementaire ongelijkheid 1899—1902.
„ 7. Diezelfde als de temperatuurs-invloed lineair wordt aangenomen.
In Fig. 1, 2, 4, 6, 7 beteekent D. December 1, J. Januari 1, enz.
In Fig. 3 en 5 beteekent 78 1878 Juni 15, enz., 62 1862 Juni 15, enz.
In Fig. 5 staat verkeerdelijk 79 voor 69.

Scheikunde. — De Heeren Hoogewerff en Van Dorp bieden een opstel aan over het: *„α-Phenylphtaalimide"* van M. Kuhara en M. Fukui.

Het American Chemical Journal, Vol. 26 bevat op pag. 454 en vlg. eene verhandeling van de Heeren M. Kuhara en M. Fukui: *Action of aromatic amines upon phthalylchloride at different temperatures*, waarvan de inhoud onzerzijds niet zonder tegenspraak kan blijven.

De schrijvers toch laten geheel buiten beschouwing den inhoud van twee mededeelingen van den heer P. van der Meulen, die in het laboratorium van een onzer, volgens onze methode [1]), o. m. het phtaalphenylisoimide bereidde en beschreef [2]) en spoedig daarop de inwerking van water, van alkohol en van aniline op dat isoimide of op zijn zoutzuur zout onderzocht; [3]) hij toonde aan dat door inwerking van aniline het phtaalphenyldiamide wordt gevormd en geeft de beschrijving van die verbinding, welke vóór hem in de literatuur niet wordt vermeld. Het lichaam, door Kuhara en Fukui met α-phenylphtaalimide bedoeld, (de onsymmetrische verbinding) was dus reeds bereid en beschreven en zijne gedragingen onder verschillende omstandigheden waren reeds bekend, toen deze scheikundigen hun onderzoek aanvingen.

Het wekt te meer bevreemding, dat de Heeren K. en F. de aangehaalde verhandelingen van Van der Meulen in het Recueil over het hoofd hebben gezien, daar zij, ten opzichte der bewijsvoering voor de symmetrische constitutie van het gewone phtaalimide en van het phtaaldiamide, ook wat betreft het phtaalmethyl — en het phtaalbenzylisoimide, onze verhandelingen uit den XIe en XIIIe jaargang van datzelfde tijdschrift citeeren. Bovendien wordt in Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen op pag. 1417 van het phtaalphenylisoimide, onder aanhaling van Van der Meulen's verhandeling reeds melding gemaakt.

Het is echter niet ter wille van het prioriteitsrecht van Van der Meulen, dat wij ons verplicht achten op de verhandeling der Heeren K. en F. kritiek uit te oefenen. Dit geschiedt, omdat door die scheikundigen als α-phenylphtaalimide, dus als de onsymmetrische ver-

---

[1]) Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas T. XII p. 12, XIII p. 93, XIV p. 252.

[2]) Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas et de la Belgique T. XV (1896) p. 282 (286).

[3]) Ibid T. XV p. 323 (343—345).

binding, welke met het phtaalphenylisoimide van VAN DER MEULEN identiek zou moeten zijn, eene stof beschreven wordt, welke, naar onze overtuiging nimmer dat isoimide zijn kan. Bij de wijze van bereiding en reiniging, door K. en F. ten opzichte van het zoogenaamde α-phenylphtaalisoimide toegepast, kan die verbinding, in verband met alles wat wij van het karakter der isoimiden weten, niet geacht worden te blijven bestaan en moet het phtaalphenylisoimide in andere producten voorgaan.

Bleef dus de verhandeling der Heeren K. en F. zonder tegenspraak, dan zou omtrent het chemisch karakter en de eigenschappen der bedoelde verbinding verwarring ontstaan.

Teneinde dit te voorkomen, zij het ons vergund, gedeeltelijk aan de hand van een opzettelijk daartoe in het werk gesteld onderzoek, nader uiteen te zetten, waarin o. i. de dwalingen van K. en F. gelegen zijn.

Als uitgangspunt nemende de onsymmetrische formule van het phtalylchloride moet het inderdaad zeer waarschijnlijk worden geacht, dat bij de inwerking van aniline op phtalylchloride in de eerste plaats het zoutzure zout van het phtaalphenylisoimide wordt gevormd, waaruit door verder toevoeging van aniline het vrije phtaalphenylisoimide kan ontstaan.

Maar, gelijk reeds boven werd in herinnering gebracht, is door VAN DER MEULEN aangetoond [1]), dat bij de inwerking van aniline op het zoutzure phtaalphenylisoimide het phtaaldiphenyldiamide wordt gevormd.

Dienaangaande had bovendien aan de Heeren K. en F. eene onderzoeking van N. O. ROGOW [2]) tot aanwijzing kunnen strekken. Deze liet bij lage temperatuur op een overmaat eener alkoholische oplossing van aniline phtalylchloride inwerken en verkreeg daarbij het phtaaldiphenyldiamide, naast andere producten, welke hij door digereeren met alkohol verwijderde. Van de verhandeling van VAN DER MEULEN is ROGOW, blijkens den aanhef zijner mededeeling, onkundig gebleven. Hij vindt het smeltpunt voor zijn phtaaldiphenyldiamide lager (231°, onder ontleding) dan VAN DER MEULEN (252°, eveneens onder ontleding).

Het kwam ons in de eerste plaats noodzakelijk voor de bereiding dezer verbinding, van welke wij vermoedden, dat zij bij de beoordeeling der resultaten van K. en F. vooral in aanmerking zou blijken te komen, naar beide methoden te herhalen.

---

[1]) l. c. p. 345.

[2]) Ueber einige Anilide der Phtalsäure. Ber. d. Deutsch Chem. Gesell. 30 p. 1442.

Op zoutzuur phtaalphenylisoimide [1]) (12 gr.), in aether gesuspendeerd, lieten wij aniline inwerken (25 gr.); de kolf was op een tot 50° verhit waterbad geplaatst, het product, dat zich afzette, werd tusschen papier geperst en uit warm nitrobenzol (naar VAN DER MEULEN) omgekristalliseerd.

De verbinding kristalliseert daaruit in kleine prismatische staafjes (de grootste zijn 500 micron lang en 20 micron breed). Met alkohol gewasschen en gedroogd vormen zij eene viltachtige massa. Zij polariseeren sterk het licht en hebben rechte uitdooving; bijmenging van andere kristallen werd niet waargenomen. De stof smelt *onder ontleding*, tengevolge waarvan het smeltpunt eenigermate afhankelijk is van de snelheid van verhitting; het lag tusschen 245° en 250°. De analyses zijn in het aanhangsel onder I en II medegedeeld.

Daarna werd overeenkomstig het voorschrift van ROGOW gewerkt en phtalylchloride gedruppeld bij een overmaat eener alkoholische aniline-oplossing, die in een mengsel van ijs en zout werd afgekoeld. Het product werd rnim met alkohol gewasschen. Bij de poging om hetgeen daarbij onopgelost bleef uit kokenden alkohol om te kristalliseeren, hielden wij een vrij aanzienlijk deel onopgelost terug, dat omstreeks 237° smolt. Hetgeen bij bekoeling der alkoholische oplossing uitkristalliseerde had een lager smeltpunt; b. v. 208° na de eerste extractie. Door het residu, dat na eene behandeling met kokenden alkohol achterbleef en dat nog een iets lager stikstofgehalte vertoonde dan aan het phtaaldiphenyldiamide toekomt (zie analyse III) uit warm nitrobenzol om te kristalliseeren [2]) werd eene stof verkregen, welke in eigenschappen en samenstelling geheel met het phtaaldiphenyldiamide van VAN DER MEULEN overeenkomt. De analysen zijn onder IV, V en VI medegedeeld. Ter bereiding der verbinding geven wij aan de methode van VAN DER MEULEN de voorkeur. Ook uit veel kokenden alkohol is het phtaaldiphenyldiamide om te kristalliseeren. De kristallen hebben denzelfden vorm als bij omkristallisatie uit nitrobenzol, doch ze zijn korter en dikker (40 à 50 micron). Het smelpunt ondergaat geene verandering.

[1]) Het phtaalphenylisoimide uit het zoutzure zout afgescheiden (zie Récueil XV, p. 284 en 287) zet zich bij het verdampen van den aether af in microscopisch kleine, schuitvormige kristallen, die 8 à 12 micron lang en tot bezemvormige bundels vereenigd zijn, het smelt bij 120—122°; op hooger temperatuur, (boven 240°) verhit, gaat het in phtaalphenylimide over. De stof wordt dan dikwerf weder vast en bij herhaling der smeltpuntbepaling wordt het smpt. 206°—208° gevonden. Van het phtaalphenylisoimide werd nog het N-gehalte bepaald. 0.2646 gr. bij H_2SO_4 gedroogd gaven 14.4 cM³. N bij 14.5° en 765 mM. Bar. Gev. 6.4 %. Ber. 6.3 %.

[2]) Nitrobenzol bleek het phtaalphenylimid ook bij gewone temperatuur zeer goed in oplossing te houden.

Het lag natuurlijk ook op onzen weg om, niettegenstaande het voorafgaande, ook de door KUHARA en FUKUI beschrevene wijze van werken nauwkeurig te volgen, al komt deze, met uitzondering van de kenze van het verdunningsmiddel voor het aniline, nagenoeg geheel met het voorschrift van ROGOW overeen.

Geheel overeenkomstig het voorschrift van KUHARA en FUKUI werd bij eene oplossing van aniline in aether (5.6 gr. in 75 cM³) langzaam gedruppeld de oplossing van phtalylchloride in aether [1]) (4 gr. in 75 cM³); beide oplossingen waren tot —8° (een ander maal tot —12°) afgekoeld, de eerste bevond zich bovendien in het afkoelend mengsel. Het product, dat zich afzette, werd afgezogen, achtereenvolgens met zoutzuur, ammonia en water gewasschen, met kokenden alkohol eenige malen uitgetrokken en het daarbij blijvend residu eindelijk uit ijsazijn omgekristalliseerd. Deze bereiding werd eenige malen herhaald. Het eerste maal had het uit ijsazijn omgekristalliseerde product een smeltpunt van 231°. Het tweede maal, toen eene grootere hoeveelheid kokende alkohol bij het uittrekken werd genomen, loste alles op; uit den kokenden alkohol zette zich toen bij bekoeling een product af, dat bij 243°—246° smolt. Het derde maal smolt het uit ijsazijn gekristalliseerd product bij 251°, altijd onder ontleding. Werd het laatste product uit nitrobenzol omgekristalliseerd, zoo werd geene verandering waargenomen.

Bij beschouwing onder het microscoop kon geen verschil worden waargenomen met het boven beschreven phtaaldiphenyldiamide. Dit geldt zoowel voor de uit nitrobenzol als voor de uit alkohol omgekristalliseerde verbinding. Ook bij voorzichtig omkristalliseeren uit ijsazijn werden overeenkomstige prismatische staafjes verkregen, iets breeder dan uit nitrobenzol. Analysen van verschillende bereidingen zijn onder VII, VIII, IX, X en XI medegedeeld.

Uit dit alles volgt, naar het ons voorkomt, dat het lichaam, hetwelk men, na K. en F's voorschrift te hebben gevolgd, uit ijsazijn of alkohol gekristalliseerd verkrijgt, het phtaaldiphenyldiamide in min of meer zuiveren toestand is, dezelfde verbinding, welke ons reeds uit de verhandelingen van VAN DER MEULEN en ROGOW bekend is.

K. en F. vinden een smeltpunt van 218° of 235°, al naar gelang de methode, welke zij bij die bepaling volgen; over ontleding bij het smelten spreken zij niet.

---

[1]) De smeltpunten, hier vermeld, zijn alle genomen in een zwavelzuurbad — rondkolf met langen hals — en met denzelfden normaalthermometer van KÄHLER en MARTINI (200°—300°).

[2]) De gebezigde aether, het aniline en het phtalylchloride waren versch gedistilleerd, de eerste over natrium.

Als analytische cijfers deelen zij slechts de resultaten van drie stikstofbepalingen mede: 6.44, 6.45, 6.43 % [1]). Het blijkt niet of de stof, welke voor analyse heeft gediend, slechts uit ijsazijn of ook uit alkohol is omgekristalliseerd.

Het is ons niet mogelijk eene voldoende verklaring van deze resultaten te geven. Toch verdient het de aandacht, dat het phtaaldiphenyldiamide, gelijk reeds door Rogow is opgemerkt, door koken met ijsazijn ontleed wordt in phtaalphenylimid. Wij kunnen die waarnemingen bevestigen.

Phtaaldiphenyldiamide, smeltpunt 249°, en van het juiste stikstofgehalte, werd $^1/_4$ uur aan den terugvloeikoeler met ijsazijn gekookt. Uit de oplossing kristalliseerde bij bekoeling phtaalphenylimide met een smeltpunt van 208°—210° en 6.5 % N. gehalte (zie analyse XII).

Wij hebben dan ook bij het omkristalliseeren uit ijsazijn der stof, welke voor de analysen heeft gediend, de verhitting zooveel mogelijk beperkt en wij achten het niet geheel onmogelijk, dat K. en F., aan wie Rogow's onderzoeking onbekend schijnt gebleven te zijn, ter analyse een praeparaat in handen hebben gehad, dat door verhitting met ijsazijn in phtaalphenylimide was veranderd.

Hoe dit ook zij, de wijze waarop door K. en F. het product, hetwelk zich bij de inwerking van phtalylchloride op aniline afzet, wordt behandeld ten einde het vermeende onsymmetrische phtaalphenylimide in zuiveren toestand in handen te krijgen, dunscht, gelijk reeds werd opgemerkt, geheel in tegen alle eigenschappen, welke van die onsymmetrische imiden, de isoimiden, bekend zijn [2]).

Door water worden die verbindingen in amidozuren veranderd, door zoutzuur als zoutzure isoimiden in oplossing gebracht om daarna in de amidozuren te worden omgezet. Met alkohol vormen de isoimiden spoedig de esters of isoesters der amidozuren en zoo is, afgezien van alle andere overwegingen, niet goed in te zien hoe, nadat het werd *„thoroughly washed with hydrochloric acid, ammonia and water and then repeatedly treated with boiling alcohol, to free it from phenylphthalimide, formed symultaneously and mixed with it"* in een product, dat aan die bewerkingen wordt onderworpen, eenig phtaalphenylisoimide ('t *α*-phenylphtaalimide van K. en F.) kan terug blijven.

Ook de nadere eigenschappen, welke door K. en F. aan hun zoogenaamd *α*-phenylphtaalimide worden waargenomen, komen overeen

---

[1]) Berekend voor phtaalphenylisoimid 6.3, voor het phtaaldiphenydiamide 8.9 % N. Er wordt niet gezegd of die N. bepalingen naar Dumas of naar Kjeldahl zijn gemaakt, hoewel dit bij de appreciatie der cijfers eenig verschil maakt.

[2]) Zie de aangehaalde verhandelingen van Van der Meulen, vooral Recueil XV, p. 323 en vlg.

met de opvatting, die zooeven omtrent den werkelijken aard hunner verbinding werd ontvouwd.

K. en F. geven b.v. op pag. 458 hunner verhandeling op, dat door koken met barietwater het symmetrische phtaalphenylimide snel, hun α-phtaalphenylimide *niet* in phtaalphenylamidzuur baryum wordt omgezet.

Wat leerde ons nu de opzettelijk ingestelde proefneming? 1 grm. van het phtaalphenylisoimide, waarvan wij op pag. 217 de analyse mededeelen, werd gedurende 15 minuten gekookt met 50 cM.^{3} barietwater; na filtratie werden met zoutzuur 0.8 gr. van een zuur neergeslagen dat bij 174° [1]) smolt onder ontleding en bij analyse 5.9 % stikstof bleek te bevatten (zie analyse XIII) dus als zuiver phtaalphenylamidzuur (Ber 5.8 % N) kan worden beschouwd. Daarentegen werden 0.5 gr. phtaaldiphenyldiamide met 30 cM.^{3} van hetzelfde barietwater gedurende 20 minuten gekookt en de oplossing met zoutzuur zwak zuur gemaakt, zonder dat zich phtaalphenylaminezuur in merkbare hoeveelheid afzette; de onopgeloste gebleven organische stof smolt bij 246°—249° onder ontleding en bleek dus onontleed phtaaldiphenyldiamide te zijn. Het is dus juist die verbinding en niet het phtaalphenylisoimide welke tegen barietwater zich vrij bestendig toont.

Ook bij verhitting met water in toegesmolten buis werden door ons uit phtaaldiphenyldiamide dezelfde producten verkregen als door K. en F. bij die bewerking als kenschetsend voor hun α-phenylphenylphtaalimide worden genoemd (p. 457), te weten phtaalanil, phtaalzuur en aniline.

Ten slotte werd door ons nog waargenomen, dat het phtaalphenylisoimid, aan den terugvloeikoeler met o. xylol gedurende 2 uur gekookt, uit de oplossing in o. xylol door petroleumaether onveranderd van smeltpunt werd neergeslagen (118°—120°), terwijl K. en F. mededeelen, dat hun α-phenylphtaalimide door die behandeling in het gewone phtaalphenylimid (smeltpt 208°) zou worden omgezet.

Wij meenen in het voorafgaande te hebben aangetoond dat de stof, welke door de Heeren Kuhara en Fukui als α-phenylphtaalimide wordt aangeduid en waaraan door hen de formule

$$C_6H_4 \begin{matrix} C = N\,C_6H_5 \\ > O \\ CO \end{matrix}$$

wordt gegeven, niet die verbinding is geweest, maar dat langs den

---

[1]) Het smeltpunt van phtaalamidzuur wordt verschillend opgegeven (zie Van der Meulen l. c.); deze vindt 170°.

door hen beschreven weg het phtaaldiphenyldiamide [1]) kan worden verkregen.

Voor het onsymmetrische phtaalphenylimide — het phtaalphenylisoimide van VAN DER MEULEN — hebben wij de eigenschappen bevestigd gevonden door hem aan die verbinding toegekend. Wij achten het wenschelijk, dat met laatstgenoemden naam die verbinding aangeduid blijve.

Den heer M. VAN BREUKELEVEEN brengen wij gaarne onzen dank voor de medewerking, welke door hem wederom bij dit onderzoek werd verleend; eveneens zeggen wij den heer N. J. A. ROLDANUS voor zijne daarbij verleende hulp onzen dank.

Delft/Amsterdam, Juni 1902.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
C.	76.0			76.1	75.6		76.3						
H.	5.5			5.1	5.4		5.2						
N.		9.0	8.5			9.1		8.8	8.6	9.0	8.6	6.5	5.9

Berekend voor $C_6H_4 \begin{matrix} CON\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix} \\ CON\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\end{matrix}$ voor $C_6H_4 \begin{matrix} C= \\ >O \\ C=O \end{matrix} N\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}$

C	75.9	75.3
H	5.1	4.0
N	8.9	6.3

I 0.2107 gr. bij 100° C gedroogd, gaven 0,5870 gr. CO_2 en 0.1050 gr. H_2O.

II 0.2321 gr. bij 100° gedroogd, gaven 17.5 cM^3. N, bij 13.5° en 763 mM. Bar.

III 0.6414 gr. bij 100° gedroogd, vereischen ter neutralisatie van het NH_3, naar Kjeldahl verkregen, 38.9 cM^3 $\frac{N}{10}$ H_2SO_4.

IV 0,1949 gr, bij 100° gedroogd, gaven 0.5438 gr. CO_2 en 0.0891 gr. H_2O.

V 0.2275 gr., bij 100° gedroogd, gaven 0.6306 gr. CO_2 en 0.1098 gr. H_2O.

---

[1]) Bij verhitting met kaliloog aan den terugvloeikoeler ontleedt dit phtaaldiphenyldiamide in phtaalzuur en aniline. De vorming van ammoniak of van diphenylamine werd niet waargenomen. Het is dus als $C_6H_4 \begin{matrix} CON\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix} \\ CON\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\end{matrix}$ te beschouwen.

Fig. 1. Gegoten Messing.

Fig. 2. Gewalst Messing.

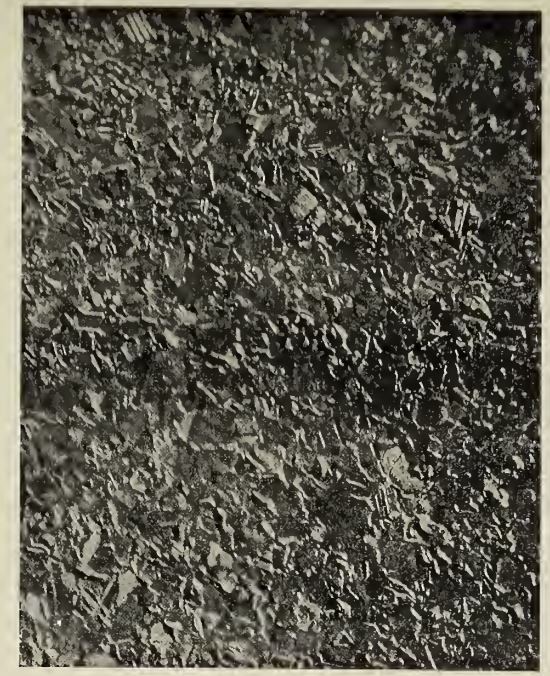


Fig. 3. Muntbrons.

VI 0.2569 gr. bij 100° gedroogd, gaven 19.8 cM³ N, bij 15° C. en 765 mM. Bar.

VII 0.1933 gr. (uit ijsazijn gekristalliseerd en bij 100° gedroogd) gaven 0.5406 gr. CO_2 en 0.0909 gr. H_2O.

VIII 0.3338 gr. der stof als in VI, bij 100° gedroogd. N naar Kjeldahl geneutraliseerd 14.7 cM³. H_2SO_4, waarvan 1 cM³. = 1.99 mgr. N.

IX 0.2768 gr. eener andere bereiding, gekristalliseerd uit ijsazijn, gedroogd bij 100°. N naar Kjeldahl geneutraliseerd 12 cM.³ H_2SO_4, waarvan 1 cM.³ = 1.99 mgr. N.

X 0.2466 gr. uit alkohol gekristalliseerd, bij 100° gedroogd, gaven 18.7 cM.³ N, bij 13.5° C. en 763 mM. Bar.

XI 0.4074 derzelfde stof bij 100° gedroogd, N. naar Kjeldahl geneutraliseerd 25 cM.³ $\frac{N}{10}$ H_2SO_4.

XII 0.0937 gr. bij 100° gedroogd gaven 5.2 cM.³ N. bij 13° C. en 750 mM. Bar.

XIII 0.3158 gr. bij 100° gedroogd gaven 15.6 cM.³ N. bij 11.5° C. en 763 mM. Bar.

Natuurkunde. — De Heer Schroeder van der Kolk biedt namens den Heer A. H. Sirks een opstel aan: *„Over de voordeelen der metaaletsing door middel van den electrischen stroom."*

Naast de trek- en buigproeven, gebruikelijk bij het onderzoek van metalen en hare alliages om uit te maken, of het materiaal aan de te stellen eischen voldoet, heeft Prof. Behrens als nieuwe methode een microscopisch onderzoek aangegeven, eene methode, die zich terecht in eene vrij groote toepassing verheugen mag. In het werk, door Prof. Behrens speciaal over dit onderwerp geschreven, „Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen" wordt de methode en hare toepassingen op uitgebreide wijze behandeld. Hoofdzakelijk komt zij op het volgende neer:

Een stukje van het materiaal, dat aan het microscopisch onderzoek onderworpen moet worden, wordt volkomen vlak gevijld, met verschillende nummers carborundumpoeder geslepen, en daarna met tinoxyd of chroomoxyd gepolijst als een volkomen zuiver krasvrij preparaat verlangd wordt, om daarna door middel van aanloopkleuren eene volledige patroonteekening op het preparaat te voorschijn te brengen. Daar de meeste metalen en alliages op de breuk zichtbaar kristallijn zijn, zal men door het optreden van aanloopkleuren op

het gemaakte oppervlak eene zeer sterke afscheiding moeten krijgen tusschen de kristallen en de omliggende bindmassa, omdat het gebleken is, dat twee stoffen van dezelfde temperatuur, maar van verschillende samenstelling (de kristallen en de omliggende moederloog) niet te gelijk dezelfde aanloopkleuren zullen krijgen. Verder kan dan door middel van krassen met naaldjes van bekende hardheid (analoog met de bekende hardheidschaal van Mohs) de hardheid van 't materiaal bepaald worden.

Een zelfde beeld, hoewel niet zoo fijn gedetailleerd, kan men ook te voorschijn brengen door inwerking van zuren, basen of zoutoplossingen, waartegen kristallen en omhullende stof niet op gelijke wijze bestand blijken te zijn. Voor dit doel behoeft het slijpen en polijsten niet zoo zorgvuldig afgewerkt te worden.

Deze methode heeft echter ook hare bezwaren, die soms zeer hinderlijk kunnen zijn. Zooals bij iedere inwerking van een zuur op een metaal zal ook bij deze etsing gasontwikkeling optreden. De microscopisch kleine gasbellen, die op het preparaatje ontstaan, zullen de inwerking van het zuur plaatselijk verhinderen en allerlei gaatjes en puntjes doen ontstaan, die met de structuur niets te maken hebben en gemakkelijk tot fontieve gevolgtrekkingen aanleiding kunnen geven. De soms zeer lange tijd, die voor het slijpen en polijsten noodig is (ik memoreer hier alleen het slijpen van verschillende ijzersoorten en loodhoudende kussenblokmetalen) zal verscheiden personen er van af houden deze methode toe te passen. Daar de methode in sommige gevallen geen bevredigende resultaten oplevert, terwijl het materiaal op de breuk toch zeer duidelijk kristallijn was, kwam Prof. Schroeder van der Kolk op de gedachte, of het niet mogelijk zou zijn om de etsing van een metaaloppervlak te doen geschieden langs anderen weg dan door invreting van zuren. Het is toch bekend, dat een metaal in een galvanisch element aan de negatieve pool gearrodeerd wordt. Ik behoef hier slechts te herinneren aan het zink van een dompelelement, dat na het stroomleveren van de cel, eene prachtige structuur vertoont. Tegenover de aanmerking, dat het chroomzuur van het element hier bij de etsing een overwegende rol heeft gespeeld, wil ik opmerken, dat men, door het zink in de vloeistof te plaatsen zonder het element stroom te laten leveren, voldoende was, om te bewijzen, dat de etsfiguren, in het eerste geval verkregen, veel krachtiger relief vertoonden dan bij uitsluitende zuuretsing het geval was.

Daar bij ieder electrolytisch procédé aan de anode zuurstof of zuurresten, in alle geval verbindingen, die met het metaal der electrode oplosbare zouten kunnen vormen, worden ontwikkeld, zoo was het

belangrijk na te gaan, welk verschil dit zou te weeg brengen en daar aan vast te knoopen een onderzoek naar de bruikbaarheid van deze etsmethode als middel ter vervanging van de methode van Prof. Behrens, in geval deze slecht bevredigende resultaten mocht opleveren. Daar de inwerking van een zuur hier zooveel mogelijk vermeden moet worden, is er de voorkeur aan gegeven den stroom van buiten af aan te voeren, en niet hem in het toestel zelf te doen ontwikkelen, zooals in ieder element plaats vindt. Het toestel zelf was zoo eenvoudig mogelijk ingericht en komt geheel overeen met dat voor gewone electrolytische proeven.

Het te etsen voorwerp werd als anode (stroomintredende zijde) gebruikt, terwijl als kathode een stukje plaatkoper dienst deed. De stroom werd geleverd door eene accumulatorenbatterij en had eene spanning van 4 volt. Bij het etsen van koperalliages bleek het aanbeveling te verdienen om telkens twee toestellen achter elkaar te plaatsen, of op eenige andere wijze een deel van het spanningsverschil weg te nemen, van wege het anders zeer vlokkige neerslag, dat op de kathode afgezet werd. Als electrolyt werd gebruikt water, waaraan op iedere 100 cM^3 $\pm$ 6 druppels verdund zwavelzuur van 10% waren toegevoegd, in de eerste plaats om den stroom beter te geleiden, in de tweede plaats om het ontstaan van basische metaalneerslagen zooveel mogelijk tegen te gaan [1]).

Natuurlijk werd steeds eene controle-proef genomen door een tweede volkomen gelijk stukje van het alliage in vloeistof met hetzelfde zuurgehalte te hangen om mogelijke etsing door het zuur ontstaan te kunnen elimineeren. De voorkeur heb ik er aan gegeven om uit te gaan van de koper-tin- en koper-zinkalliages, van wege de mooie resultaten, die de slijp- en polijstmethode soms ook hebben opgeleverd.

Meestal werden de alliages door mijzelf gesmolten om zeker te zijn van de afwezigheid van verontreinigingen, die zeer groote structuurveranderingen met zich mee kunnen brengen. De te etsen metaalpreparaten werden aan een koperdraad opgehangen, maar voorzorgen werden genomen, dat deze bevestigingsdraad niet met de electrolyt in gemeenschap was om zeker te zijn, dat het te etsen metaalplaatje als electrode dienst deed. Gedurende een half uur werd de electrolytische inwerking voortgezet om op de messing- en bronspreparaten een duidelijk beeld te krijgen.

Om een verschil op te merken met de zuuretsing werden alle

---

[1]) Bij loodhoudende alliages (babbits, letterspecie, enz.) werd het zwavelzuur, wegens de onoplosbaarheid van het loodsulfaat, door salpeterzuur vervangen.

preparaten in den beginne op volkomen gelijke wijze afgewerkt, als bij de methode van Prof. Behrens het geval was; daar de etsing veel meer in de diepte geschiedt, bleek dit al spoedig geheel overbodig te zijn en werden de preparaten alleen met eene fijne zoetvijl vlak gevijld.

De eerste proef werd genomen met een stukje gegoten messing, dat na omsmelting eene samenstelling bleek te hebben van 58.5% koper, 40.5% zink, terwijl sporen lood en tin aanwezig waren. Gedurende een half uur werd het aan de electrolyse blootgesteld; de stroomdichtheid bedroeg $\pm$ 2 amp. per dM^2. Het resultaat van deze eerste proef is gereproduceerd in fig. 1. De dendritische structuur is zeer duidelijk waar te nemen, terwijl op het preparaat een kleurverschil optreedt tusschen de kristallen en de omliggende grondmassa. Helder geel steken de kristallen tegen de omringende grijzere moederloog af.

Bij eene tweede proef werd hetzelfde alliage gedurende 12 uur aan de electrolyse onderworpen. Onder de anode werd een kroesje met glycerine en magnesiumoxyde geplaatst, om de brokstukjes, die door de electrolyse uitgebeiteld mochten worden en door hun gewicht naar beneden zakken, op te vangen, want, zooals te verwachten was en door de proef ook bewezen is, zullen de kristallen, die hooger kopergehalte bezitten dan de zinkrijkere moederloog, meer weerstandsvermogen hebben tegen de electrolytische inwerking, eindelijk geïsoleerd worden en losraken. Het in het kroesje gevonden residu werd met alkohol gewasschen, omdat het bleek, dat de vrij geworden kristallen zonder deze voorzorg zeer gemakkelijk verweerden en een groen poeder achterlieten, en daarna met ether gedroogd; het bleek te bevatten 1,78 mG. metaalkristalletjes. Al waren deze kristallen nu wel niet volkomen zuiver en in hun geheel losgeraakt, aan de afgescheiden stukjes waren zeer duidelijk hoekpunten en kristalvlakken waar te nemen. Bij de micro-electrolyse van deze kristalletjes, waarvoor ik hier ter plaatse den Heer Vermaes voor zijne hulp mijnen dank betuig, bleek afgescheiden te zijn 1,19 mG. koper, overeenkomende met een kopergehalte van 66,8%. Het lood werd op de andere matte electrode als PbO_2 afgescheiden, maar was wegens de geringe quantiteit niet goed weegbaar.

De tweede afbeelding is van een stukje plaatmessing, waarvan het slijppreparaat in mijn bezit is. Het etsen en voorzien van aanloopkleuren had na volkomen vlakslijpen en polijsten geen resultaat opgeleverd. Bij eene electrolytische behandeling van een half uur met eenen stroom van dezelfde dichtheid als bij de eerste proef en dezelfde vloeistof als electrolyt werd het resultaat verkregen op nevenstaand photogram afgebeeld. Ook de invloed van de mechanische bewerking

is duidelijk waar te nemen. Op het preparaat zijn overal tweelingkristallen te vinden, die, zooals Prof. Behrens in zijn werk verklaart, zeer gemakkelijk kunnen ontstaan als gevolg van de mechanische bewerking, waaraan het materiaal onderworpen is geweest. Dit preparaat is het eerste geweest, dat niet meer met carborundumpoeder geslepen, maar eenvoudig vlakgevijld is.

Het gewone muntbrons, waarvan fig. 3 eene afbeelding geeft, vertoont eveneens eene structuur, waaruit, zoowel in kristalvormen, als in ligging en richting der kristallen op de overgangen der meer en minder geplette deelen, de mechanische bewerking spreekt. Van een stukje gegoten brons van een drijfstangmetaal werd een zoo dun mogelijk plaatje geslepen en gepolijst en dit na op een objectglaasje geplakt te zijn, electrolytisch geëtst. Een mooi uitgevoerd, rechthoekig kantwerk bleef over, zeer typeerend voor de bronzen. De tinrijke tusschenstof was weggeëtst, terwijl de koperrijke kristallen waren blijven zitten.

Van een stukje zwaarbewerkt phosphorbrons, waarbij de aanloopmethode geen resultaat opleverde, heb ik een preparaat verkregen met een zoo sterk relief, dat het photographeeren er van mij niet gelukt is. Met het bloote oog was ook hier weer rechthoekige structuur waar te nemen. Dakpansgewijze lagen de kristallen over elkaar.

Om de zeer groote toepassing in de techniek heb ik ook monsters kussenblokmetaal aan de etsing onderworpen. Ook hier kwamen reeds na een half uur volledige kuben der tin-antimoon-legeering te voorschijn; ook hier was het mogelijk de etsing zeer diep voort te zetten en de kuben volkomen zuiver zonder veel moeite uit het alliage af te zonderen. De weinige tijd, die mij op het oogenblik overblijft, noodzaakt mij de analyse van deze kuben tot later uit te stellen.

Terwijl in den beginne alleen koper-tin- en koper-zinkalliages geëtst werden, is ook langzamerhand het ijzer aan de beurt gekomen. De fijnkorreligheid van het materiaal, de zeer gemakkelijk oxydeerbaarheid van de geëtste oppervlakken, de zeer spoedig ontstane basische neerslagen [1]), brengen uit de aard der zaak bezwaren met zich mee. Het gebruiken van zoutoplossingen als electrolyt om den inwendigen weerstand te verminderen, heeft geen noemenswaard resultaat opgeleverd. Aan de etsing heb ik onderworpen een stuk van een vierkant gewalste staaf welijzer. Na verloop van eenige uren was de vezelige structuur met het bloote oog zeer duidelijk waarneembaar zoowel in langsdoorsnee volgens de vezel als in dwarsdoorsnede loodrecht er op. Met eenige moeite is het mij gelukt ijzervezels te

[1]) Immers, met het oog op de inwerking van zuren op ijzer en staal, moet met minimale hoeveelheid toegevoegd zuur gewerkt worden.

isoleeren, die, mits in voldoende hoeveelheid verzameld, quantitatief geanalyseerd zouden kunnen worden.

Een doorgezaagde verbindingssok van eene gasleiding vertoonde na de etsing op de doorsnee kuben, waarbij alle kristallen zich volgens de walsrichting geplaatst hadden.

Een stuk van een stalen hoekijzer, dat de buigproef had ondergaan, heeft nog geen ander resultaat opgeleverd, dan dat ook hier weer, als bij het stukje staafijzer, met het bloote oog de vezelrichting te zien was, benevens een zeer duidelijk verschil tusschen de getrokken en gedrukte vezel.

Van structuur en samenstelling der carbidekristallen was bij de eerste proefnemingen niets te bepalen. Ik twijfel er echter niet aan, of ook hier zullen de resultaten bevredigend zijn.

Vermeldenswaard is nog de etsing van een cylindrisch stuk gietstaal, dat gedurende 36 uur aan de electrolyse onderworpen werd. Hoewel uitwendig geen etsfiguren waren waar te nemen, bleek een omstreeks 2 mM. dikke porenze laag van een ijzercarbide zich gevormd te hebben, dat in aanraking met de lucht zeer gemakkelijk oxydeerde, met een mes gesneden kon worden en op de doorsnee duidelijk metaalglans vertoonde. De analyse leverde hier een ijzergehalte van $91^1/_2$ % op.

De schitterende resultaten, die ook hier verkregen zijn, nopen er mij van zelf toe om het onderzoek van dit gedeelte later met meer kracht voort te zetten.

Naar aanleiding van deze proeven kwam bij Prof. Schroeder van der Kolk de gedachte op, of ook kristallen van mineralen, op deze wijze behandeld, etsfiguren zouden opleveren. Met het oog op de resultaten bij koperlegeeringen is hier voor eerste proef een stuk koperkies gebruikt. Na een uur begonnen ook op dit materiaal duidelijke etsfiguren op te treden, die hoogstwaarschijnlijk met structuur der kristallen samenhangen. Om evenwel niet van mijn onderwerp af te dwalen, wil ik dit verschijnsel alleen memoreeren.

Aan het eind van mijne mededeeling gekomen, wil ik de voordeelen, die op deze wijze verkregen zijn, even resumeeren.

1°. zijn resultaten verkregen, toen de gewone slijp-, polijst- en etsmethode gefaald had.

2°. vertoonen de verkregen preparaten veel gedetailleerder teekening en veel meer relief dan de gewone etspreparaten.

3°. behoeven de preparaten lang zoo zorgvuldig niet afgewerkt te worden als voor aanloopen noodzakelijk is.

4°. zijn uit verschillende alliages kristallen of brokstukken van kristallen afgescheiden, die geanalyseerd konden worden en merkwaardige verschillen hebben opgeleverd met het gemiddelde percentage der alliages.

Mogen de goede resultaten reeds aanbeveling genoeg zijn voor hare toepassing, een groote tijdsbesparing kan nog verkregen worden door vele toestellen naast elkaar te schakelen om hierdoor verschillende preparaten tegelijkertijd te kunnen etsen.

Mijns inziens zal het bij voorzichtige behandeling (stroomsterkte regelen en verschillend zuurgehalte), mogelijk zijn om uit alle gegoten metalen en alliages langs dezen weg de kristallen af te scheiden, waaruit de eigenschappen en samenstelling der materialen af te leiden zal zijn.

Na afloop van dit voorloopig onderzoek is mij ter oore gekomen, dat de electrische stroom reeds als etsmiddel is toegepast. In het werk *Contribution à l'étude des alliages*, uitgegeven door de *Société d'encouragement de l'industrie nationale*, beschrijft de Heer Charpy eene methode door hem met succes toegepast en die volgens de bijbehoorende photogrammen veel overeenkomst heeft met onze methode. Hij gebruikt namelijk een gewoon Daniell-element als stroomgever en vervangt hierin het zink door het te etsen alliage, sluit het element kort en verkrijgt na eene inwerking van een half uur op het vooraf gepolijste oppervlak etsfiguren.

Mijns inziens bestaat hier echter een groot bezwaar. Om toch een stroom van eenige sterkte te krijgen is men genoodzaakt den inwendigen weerstand vrij klein te maken door òf grooter poolplaten te gebruiken, òf het zuurgehalte van de electrolyt aanmerkelijk te verhoogen. Vooral bij de etsing van ijzer en staal zal dit hooge zuurgehalte een niet weg te cijferen bezwaar blijven opleveren. Een tweede bezwaar is het, dat door de aanwezigheid van dit zuur het niet mogelijk zal zijn, om de etsing zoo diep voort te zetten, dat kristallen afgescheiden worden. De hoeken en ribben, die door de etsing blootgelegd worden, zullen immers zeer spoedig weer oplossen.

Ik kan niet beter eindigen dan met hier ter plaatse openlijk mijn dank te betuigen aan Prof. Schroeder van der Kolk, die mij steeds met de meeste bereidwilligheid alle hulpmiddelen verschafte, om dit onderzoek mogelijk te maken.

Den Haag, Juni 1902.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan over: *„Ternaire stelsels."* V. (Vervolg van blz. 109).

Zoolang er nog geen sprake is van kritische verschijnselen, en het vloeistofblad zoowel als het dampblad den geheelen driehoek overdekt, is voor alle punten v_{21} of positief of negatief, en worden dus de gegeven regels voor de verplaatsing der lijnen van gelijken druk door alle punten dezer lijnen gevolgd. Zoodra echter de temperatuur zoo hoog gekozen is, dat het verzadigingsvlak niet meer den geheelen driehoek overdekt, en dus het dampblad en vloeistofblad boven zekere meetkundige plaats in den driehoek zijn samengevallen, is voor de phasen, door deze meetkundige plaats aangeduid, de waarde van v_{21} gelijk 0. Van de gedaante van het verzadigingsvlak kan men zich dan een voorstelling maken met behulp van fig. 11 in Cont. II, pag. 135. Laat deze figuur de doorsnede voorstellen met het vertikale vlak, dat door de X-as van den driehoek gaat, en denken wij een dergelijke doorsnede met het vertikale vlak, dat door de Y-as van den driehoek gaat. De waarde van T is dan zoo gekozen, dat $T > (T_{cr})_2$ is, evenzoo $T > (T_{cr})_3$. In genoemde figuur is P het punt, waar een vertikale raaklijn kan getrokken worden; dit punt stelt dus de phase voor die in kritische raakpuntsomstandigheid verkeert, en waarvoor $v_{21} = 0$ is. Het punt C stelt het plooipunt voor. Brengt men nu door de lijn, welke loodrecht op het vlak van den driehoek in het punt 0 is aangebracht verschillende platte vlakken, die het verzadigingsvlak snijden, dan zullen deze doorsneden wel analoge figuren zijn, maar die van de gedaante, welke zij in het POX-vlak hebben, vloeiend veranderen tot die welke zij in het POY-vlak vertoonen. Zoolang de druk kleiner is dan de kleinste druk der punten P, zijn de twee takken der lijnen van gelijken druk geheel gescheiden lijnen, die zich bij verhooging van den druk volgens de hier vóór gegeven regels, bewegen zullen. Is echter de druk gestegen tot de druk van een punt P bereikt is, dan zijn nog wel de beide takken gescheiden gebleven, maar dan is er op den damptak een punt, waarvoor $v_{21} = 0$ is. Zulk een punt verplaatst zich niet als de druk stijgt. De meetkundige plaats dezer punten vormt dan de grens der mengsels welke bij de gekozen temperatuur nog splitsbaar zijn. Uit een meetkundig oogpunt is zij de enveloppe der projecties van de horizontale doorsneden van het verzadigingsvlak, en dus de enveloppe van de projecties der lijnen van gelijken druk. Is de druk gestegen tot dat deze gelijk geworden is aan de kleinste der drukkingen van het punt C dan vloeien de twee takken der lijnen van gelijken druk ineen. Maar als wij ook

hier volhouden om de phasen, door het onderste blad voorgesteld, dampphasen te noemen, en die van het bovenste blad vloeistofphasen, dan strekken zich de dampphasen niet uit tot het punt waar de vereeniging der beide takken heeft plaats gegrepen, (het plooipunt), maar slechts tot het punt waar voor de waarde van $v_{21} = 0$ is, dus tot het punt waarin twee opvolgende lijnen van gelijken druk elkander snijden. Voor al de punten die aan de eene zijde van dat snijpunt gelegen zijn, bijv. aan de zijde waar het plooipunt ligt, is $v_{21} > 0$, en deze punten zullen dus bij toeneming van den druk zich bewegen naar het geconjugeerde punt, terwijl al de punten die aan de andere zijde gelegen zijn, zich van de punten, die coëxisteerende phasen aanduiden, verwijderen zullen. Als wij dus de termen „vloeistofphase en dampphase" blijven bezigen in den zin zooals wij tot hiertoe hebben gedaan, moeten wij voor de punten welke gelegen zijn tusschen het plooipunt en het punt waarvoor $v_{21} = 0$ is, *vloeistofphasen* met *vloeistofphasen* laten coëxisteeren. Hadden wij voor de twee paren van het ternaire stelsel een beloop van den druk, zooals Cont. II, pag. 135, fig. 12 voorstelt, dan zouden de boven gegeven regels blijven gelden; alleen ligt dan tusschen het plooipunt en het punt, waarvoor $v_{21} = 0$ is, een reeks *dampphasen*, die met *dampphasen* coëxisteeren. Dan is er voor deze phasen retrograde condensatie van de tweede soort. Het laat zich verwachten, dat bij een ternair stelsel, dit verschijnsel gemakkelijker zal zijn waar te nemen, dan bij een binair stelsel. Het gemakkelijk waarnemen van retrograde condensatie toch eischt dat de twee bladen van het verzadigingsvlak niet dicht bijeen liggen; en nu zal de afstand der beide bladen in het midden grooter zijn dan aan de kanten, waar wij slechts met een binair stelsel te doen hebben, omdat de eischen voor stabiliteit en voor coëxistentie bij een ternair stelsel strenger zijn dan bij een binair stelsel (zie Deel X, pag. 683). Dan moet men echter ook vermijden het geval dat er een werkelijke maximum druk is, omdat er dan ook midden in de figuur een punt is, waarvoor de beide bladen elkander raken.

c. Hellingslijnen en Koordenenveloppen.

Wanneer men bij een binair stelsel de lijnen $p = f(x_1)$ en $p = f(x_2)$ geteekend heeft, dan is daarmede ook de vraag beantwoord welke phasen met elkander coëxisteeren. Elke lijn evenwijdig aan de X-as verbindt steeds een paar bij elkander behoorende phasen. Heeft men daarentegen geconstrueerd de beide bladen van het verzadigingsvlak van een ternair stelsel, dan is dat niet voldoende om de vraag te

beantwoorden, welke phase met een gegeven phase coëxisteert. Men weet wel dat de druk gelijk moet zijn, en dat de tweede phase dus zal moeten gezocht worden op het andere blad op gelijke hoogte als de eerste phase; maar daar de doorsnede van het tweede blad met een plat vlak dat op een hoogte gelijk p is aangebracht, een lijn en niet een punt is, is het antwoord daarmede niet gegeven. Er zal dus op het verzadigingsvlak, behalve de reeks van lijnen van gelijken druk, die trouwens door de gelijke hoogte reeds van zelven gegeven zijn, nog een andere reeks van lijnen moeten worden aangebracht, die van lageren naar hoogeren druk loopen, en door hare eigenschappen in staat stellen de vraag te beantwoorden, welke phase van het eene blad behoort bij een phase van het andere blad. Denken wij ons weder eerst het eenvoudigste geval, waarbij maximum-drukken, hetzij voor de paren die het ternair stelsel samenstellen, of voor het ternair stelsel zelf, zijn buitengesloten, en waarvoor dus de laagste druk gelijk p_1 is en de hoogste druk gelijk p_3 is, dan komt de vraag dus hierop neder welke stelsels van lijnen, uitgaande van het punt, waar de druk het kleinste is, en eindigende in het punt waar de druk het grootste is, kunnen op een blad of op beide der bladen van het verzadigingsvlak worden aangebracht, die ons in staat stellen te vinden, welke phasen met elkander coëxisteeren. Een lijn van een dergelijk stelsel zal worden gevonden in den loop van iemand die het hellende blad, stel het vloeistofblad, beklimmen zou, zich steeds zóó bewegende dat hij de phase, welke behoort bij het punt, waar hij zich bevindt, vlak voor zich heeft. Projecteert men dan de raaklijn aan den weg, welken hij heeft afgelegd, op het horizontale vlak, dan zal het punt waarin deze projectie het dampblad snijdt, telkens de coëxisteerende phase aangeven. De projectie van zulke krommen op het vlak van den driehoek OXY heeft dus de eigenschap dat de raaklijn gaat door het geconjugeerde punt, en dus de koorde is, welke de punten 1 en 2 verbindt; waaruit weder volgt dat deze projecties de enveloppe dezer koorden zijn. Heeft men dus in het vlak van den driehoek de beide takken van de lijnen van gelijken druk geteekend, en een paar noden door de koorde vereenigd, dan zal een element van de besproken kromme gegeven zijn door een oneindig klein deel dezer koorde. Laat het punt van waar men uitgaat het punt, dat de vloeistofphase voorstelt, zijn, welk punt tot coördinaten heeft x_1 en y_1. Het element van den afgelegden weg heeft dan tot projecties de grootheden dx_1 en dy_1. Aan het einde van dezen elementairen weg is de tweede phase natuurlijk ook veranderd, en dit zal er dus toe leiden dat men een kromme lijn moet volgen. Maar de richting van den oneindig kleinen weg, zal steeds dezelfde zijn als die der koorde

welke de noden verbindt; en de differentiaalvergelijking zal dus gegeven zijn door:

$$\frac{dx_1}{x_2-x_1} = \frac{dy_1}{y_2-y_1}.$$

Ik heb voor deze kromme lijnen op het verzadigingsvlak den naam gekozen van „hellingslijnen". Deze groep van lijnen heeft als uitersten: 1°. de lijn $p = f(y_1)$ voor het paar (1, 3), en 2°. de opvolging der lijn $p = f(x_1)$ voor het paar (1, 2) en van de overeenkomstige lijn voor het paar (2, 3). Brengt men deze lijnen aan op het dampblad, dan moet men zich voorstellen, dat men daalt in plaats van te stijgen. Voor de projectie dezer kromme lijnen op het vlak van den driehoek heb ik den naam „koordenenveloppe" gekozen. De uitersten dezer lijnen zijn: 1° de rechthoekszijden van den derden component, en 2°. de opvolging van de andere rechthoekszijde en de hypothenuse van den driehoek.

De differentiaalvergelijking dezer lijnen eischt voor hare oplossing, dat x_2 en y_2 in x_1 en y_1 kunnen worden uitgedrukt. Dit is (pag. 94) mogelijk als de tweede phase een verdunde dampphase is, wanneer men nl. de functiën μ'_{x_1} en μ'_{y_1} als bekend onderstelt. Voor dat geval wordt de te integreeren vergelijking:

$$\frac{dx_1}{x_1\{(1-x_1)(e^{\mu' x_1}-1) - y_1(e^{\mu' y_1}-1)\}} = \frac{dy_1}{y_1\{(1-y_1)(e^{\mu' y_1}-1) - x_1(e^{\mu' x_1}-1)\}},$$

of

$$\frac{dx_1}{x_1\{(1-x_1-y_1)(e^{\mu' x_1}-1) + y_1(e^{\mu' x_1}-e^{\mu' y_1})\}} = \frac{dy_1}{y_1\{(1-x_1-y_1)(e^{\mu' y_1}-1) - x_1(e^{\mu' x_1}-e^{\mu' y_1})\}},$$

of $$\frac{dx_1}{x_1}(e^{\mu' y_1}-1) - \frac{dy_1}{y_1}(e^{\mu' x_1}-1) = (e^{\mu' y_1}-e^{\mu' x_1})\frac{d(1-x_1-y_1)}{1-x_1-y_1},$$

of $$(e^{\mu' y_1}-1)\left\{\frac{dx_1}{x_1} - \frac{d(1-x_1-y_1)}{1-x_1-y_1}\right\} = (e^{\mu' x_1}-1)\left\{\frac{dy_1}{y_1} - \frac{d(1-x_1-y_1)}{1-x_1-y_1}\right\}.$$

De laatste vergelijking kan ook geschreven worden:

$$(e^{\mu' y_1}-1)\, d\,log\frac{x_1}{1-x_1-y_1} = (e^{\mu' x_1}-1)\, d\,log\frac{y_1}{1-x_1-y_1}.$$

Voor het geval dat het vloeistofblad een plat vlak is, is $e^{\mu' y_1}-1$ en $e^{\mu' x_1}-1$ constant, en gelijk aan $\frac{p_3-p_1}{p_1}$ en $\frac{p_2-p_1}{p_1}$, en zal dus de vergelijking der koordenenveloppe gegeven zijn door:

$$\left(\frac{x_1}{1-x_1-y_1}\right)^{\frac{p_3-p_1}{p_1}} = C\left(\frac{y_1}{1-x_1-y_1}\right)^{\frac{p_2-p_1}{p_1}},$$

of $x_1^{\left(\frac{p_3-p_1}{p_1}\right)} = C\, y_1^{\left(\frac{p_2-p_1}{p_1}\right)} (1-x_1-y_1)^{\left(\frac{p_3-p_2}{p_1}\right)}$,

een vergelijking, waarin al de exponenten, in overeenstemming met de volgorde der waarden van p_1, p_2 en p_3 positief zijn.

Voor $C=0$ wordt aan deze vergelijking voldaan door $x_1=0$, en valt dus de koordenenveloppe met de Y-as samen. Voor $C=\infty$ is òf y_1 òf $1-x_1-y_1=0$, en voor deze waarde van C volgt de koordenenveloppe de X-as en de hypothenuse. Voor het bijzondere geval, waarin $p_2=2p_1$ en $p_3=3p_1$ is, wordt de vergelijking de volgende:

$$x_1^2 = C\, y_1 (1-x_1-y_1).$$

Dit is een lijn van den tweeden graad, welke de X-as en de hypothennse aanraakt in de punten, welke zij met de Y-as gemeen hebben. Deze aanraking zal, wat ook de waarde van p_1, p_2 en p_3 is, in de genoemde punten plaats vinden, zoolang de volgorde der drukkingen de gegevene is, nl. $p_1 < p_2 < p_3$, en zou ook plaats vinden als omgekeerd $p_1 > p_2 > p_3$ zijn zou. Natuurlijk zal de koordenenveloppe, waarvoor $C=0$ is, daarop uitzondering maken.

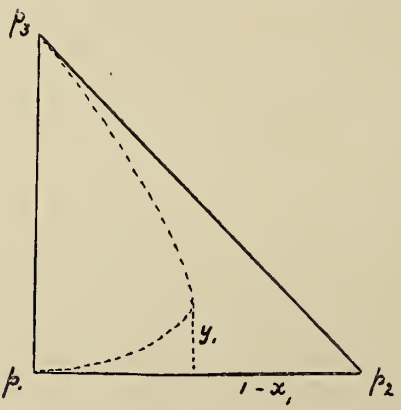


Fig. 13.

In nevenstaande figuur 13 is het algemeen beloop van een koordenenveloppe, in de hiervóór opgegeven omstandigheden, voorgesteld. Ofschoon de berekende formule slechts geldt voor μ'_{x_1} en μ'_{y_1} constant, zal, zoolang er noch op de zijkanten, noch ergens midden in het verzadigingsvlak een maximumdruk aanwezig is, de gedaante in hoofdtrekken gelijk zijn aan die, welke hier geteekend is.

Alleen in de bijzonderheden komt verschil. Zoo vinden wij voor de meetkundige plaats der punten, waar de raaklijn aan de koordenenveloppe, evenwijdig aan de Y-as is, in het geval van constante μ'_{x_1} en μ'_{y_1} een rechte lijn, welke door het snijpunt gaat van de X-as en de hypothenuse. Voor zulke punten toch is $\frac{dy_1}{dx_1}=\infty$ en dus $dx_1=0$. Maar dan ook $x_2-x_1=0$.

Volgens de waarde van x_2-x_1 pag. 98 n.l.

$$\frac{x_2-x_1}{x_1} = \frac{(1-x_1)\,(e^{\mu' x_1}-1) - y_1\,(e^{\mu' y_1}-1)}{1 + x_1\,(e^{\mu' x_1}-1) + y_1\,(e^{\mu' y_1}-1)}$$

en

$$\frac{y_2 - y_1}{y_1} = \frac{(1-y_1)\,(e^{\mu' y_1} - 1) - x_1\,(e^{\mu' x_1} - 1)}{1 + x_1\,(e^{\mu' x_1} - 1) + y_1\,(e^{\mu' y_1} - 1)}$$

is $x_2 - x_1 = 0$, als:

$$1 - x_1 = y_1 \frac{e^{\mu' y_1} - 1}{e^{\mu' x_1} - 1}.$$

Deze vergelijking is een rechte lijn, als de factor van y_1 constant is, en levert $x_1 = 1$ als $y_1 = 0$ is. Is het verzadigingsvlak plat, en dus $e^{\mu' x_1} = \frac{p_2}{p_1}$ en $e^{\mu' y_1} = \frac{p_3}{p_1}$, dan wordt de vergelijking dezer rechte lijn:

$$1 - x_1 = y_1 \frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1},$$

welke rechte lijn dan samenvalt met den vloeistoftak van de projectie der lijn van den druk p_2. (Zie vorige mededeeling, pag. 101).

Is μ'_{x_1} en μ'_{y_1} niet constant, en is dus de factor van y_1 veranderlijk, dan is de meetkundige plaats der punten, waarvoor $x_2 - x_1 = 0$ is, natuurlijk niet recht, maar zal zij een kromme lijn zijn, die echter zoolang $\mu'_{y_1} > \mu'_{x_1}$ blijft, van uit hetzelfde hoekpunt van den driehoek haar oorsprong zal nemen. In dat geval valt de lijn, waarvoor $x_2 - x_1 = 0$ is, niet meer samen met de lijn, waarvoor de druk gelijk aan p_2 is. Stelt men in de vergelijking (7) van bladz. 99:

$$1 - x_1 = y_1 \frac{e^{\mu' y_1} - 1}{e^{\mu' x_1} - 1}$$

dan vindt men:

$$log \frac{p}{MRT} = \mu_{x_1 y_1} + (1-x_1)\mu'_{x_1} - y_1 \mu'_{y_1} - 1.$$

Stelt men de waarde van μ voor $x = 1$ en $y = 0$ voor door μ_{10}, dan is:

$$log \frac{p}{p_2} = \mu_{x_1 y_1} + (1-x_1)\mu'_{x_1} - y_1 \mu'_{y_1} - \mu_{10}.$$

Het tweede lid dezer vergelijking stelt voor den afstand, gelegen tusschen het snijpunt van het raakvlak aan het μ-oppervlak met de vertikale as van den tweeden component en tusschen de ordinaat μ_{10}. Is het μ oppervlak, zooals waarschijnlijk is, steeds beneden het raakvlak gelegen, dan is dit tweede lid positief en dus $p > p_2$, en dit des te meer, naarmate het raakpunt verder van den tweeden component verwijderd is, en naarmate het oppervlak μ meer van een plat vlak afwijkt.

Aan de voorwaarde $y_2 - y_1 = 0$, welke leiden zou tot:

$$1 - y_1 = x_1 \frac{e^{\mu' x_1} - 1}{e^{\mu' y_1} - 1}$$

is bij de volgorde der drukkingen p_1, p_2 en p_3 niet te voldoen, daar dan de factor van x_1 kleiner dan 1 zou zijn, en in dat geval:

$$1 - y_1 = x_1 \frac{e^{\mu' x_1} - 1}{e^{\mu' y_1} - 1}$$

bij standvastige waarde van $\mu' x_1$ en $\mu' y_1$ wel een lijn voorstelt, welke door den top van den driehoek gaat, maar die overigens buiten den driehoek ligt. Wij komen straks nog nader op deze voorwaarde terug.

Deze koordenenveloppen vervullen den rol, die de krachtlijnen in een krachtenveld vervullen. Zooals deze laatsten door haar raaklijnen de richting van de kracht aangeven, maar niet de grootte der kracht, zoo zullen de raaklijnen van de enveloppen de richting aangeven, waarin de tweede phase gevonden wordt; maar de grootte van den afstand tusschen de punten 1 en 2 geven zij niet aan. Deze is echter mede geheel bepaald, zoodra ook de beide takken van de lijnen van gelijken druk in den driehoek OXY geteekend zijn. Dan zou men dus de tweede phase, welke met een gegeven vloeistofphase coëxisteert, vinden, door aan het punt dat deze vloeistofphase voorstelt een raaklijn te trekken aan de koordenenveloppe van dat punt; de doorsnede van deze raaklijn met den damptak voor den druk der vloeistofphase zal de tweede phase doen kennen. Doet men dit voor alle punten van een zelfde koordenenveloppe dan verkrijgt men een nieuwe meetkundige plaats, welke men de geconjugeerde der koordenenveloppe noemen kan. Om deze geconjugeerde in formule te geven zou men x_1 en y_1 in x_2 en y_2 moeten kunnen uitdrukken, en deze in x_2 en y_2 uitgedrukte waarden in de vergelijking der enveloppe substitueeren. Dit is, zelfs voor het geval dat de tweede phase een verdunde gasphase is, in het algemeen niet mogelijk. Alleen voor het geval $\mu' x_1$ en $\mu' y_1$ als standvastig mogen beschouwd worden, gelukt dit en dan met weinig moeite. Schrijft men de vergelijking der enveloppe:

$$\left(\frac{x_1}{1 - x_1 - y_1}\right)^{(e^{\mu' y_1} - 1)} = C \left(\frac{y_1}{1 - x_1 - y_1}\right)^{(e^{\mu' x_1} - 1)},$$

wat alleen bij standvastige waarde van $\mu' x_1$ en μy_1 geoorloofd is, en neemt men in aanmerking, dat:

$$\frac{x_1}{1-x_1-y_1} = \frac{x_2 e^{-\mu' x_1}}{1-x_2-y_2}$$

en $$\frac{y_1}{1-x_1-y_1} = \frac{x_2 e^{-\mu' y_1}}{1-x_2-y_2}$$ is,

dan levert de substitutie in de vergelijking der enveloppe de volgende formule:

$$\left(\frac{x_2 e^{-\mu' x_1}}{1-x_2-x_2}\right)^{(e^{\mu' y_1}-1)} = C\left(\frac{y_2 e^{-\mu' y_1}}{1-x_2-y_2}\right)^{(e^{\mu' x_1}-1)}.$$

of $$\left(\frac{x_2}{1-x_2-y_2}\right)^{(e^{\mu' y_1}-1)} = C'\left(\frac{y_2}{1-x_2-y_2}\right)^{(e^{\mu' x_1}-1)}.$$

Hiernit blijkt dat de geconjugeerde eener koordenenveloppe van vloeistofphasen, in de gekozen omstandigheden, weder een koordenenveloppe is, met een andere waarde voor de constante, nl. $C' = C\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{p_3-p_1}{p_1}}\left(\frac{p_1}{p_3}\right)^{\frac{p_2-p_1}{p_1}}$. De factor van C is, als $p_1 < p_2 < p_3$ is, grooter dan 1, en de geconjugeerde ligt dus meer naar den kant van de hypothenuse. Alleen als $p_2 = p_3$ is, is $C' = C$; maar dan is het stelsel slechts in schijn ternair, en degenereert de enveloppe in een rechte lijn met de vergelijking:

$$x = Cy,$$

en valt dus ook de geconjugeerde steeds met de enveloppe samen.

Wij hadden ook de koordenenveloppe voor dampphasen kunnen beschouwen. Dan stelt men zich de projectie voor van den weg, die afgelegd wordt, als men op het dampblad van het punt, waar de druk het hoogste is, afdaalt naar het punt, waar de druk het laagste is, zich steeds zoo bewegende dat men de coëxisteerende vloeistofphase vlak voor zich heeft. De vergelijking dezer lijn vindt men als men in:

$$\frac{dx_2}{x_1-x_2} = \frac{dy_2}{y_1-y_2}$$

de waarde van x_1 en y_1 in x_2 en y_2 uitdrukt.

Zooals reeds meermalen opgemerkt is, is dit alleen uitvoerbaar, wanneer μ'_{x_1} en μ'_{y_1} constant zijn. Met behulp van:

$$\frac{x_1}{1-x_1-y_1} = \frac{x_2}{1-x_2-y_2} e^{-\mu' x_1}$$

en $$\frac{y_1}{1-x_1-y_1} = \frac{y_2}{1-x_2-y_2} e^{-\mu' y_1},$$

vindt men een differentiaalvergelijking, die van de bladz. 227 behandelde verschilt doordat x_1, y_1, dx_1 en dy_1, veranderd zijn in x_2, y_2,

dx_2 en dy_2, terwijl μ'_{x_1} en μ'_{y_1} vervangen zijn door $-\mu'_{x_1}$ en $-\mu'_{y_1}$. In de daar ter plaatse gevonden integraal moeten dus dezelfde veranderingen worden aangebracht. Men vindt dan:

$$\left(\frac{x_2}{1-x_2-y_2}\right)^{(e^{-\mu' y_1}-1)} = C\left(\frac{y_2}{1-x_2-y_2}\right)^{(e^{-\mu' x_1}-1)}$$

of

$$\left(\frac{x_2}{1-x_2-y_2}\right)^{\left(\frac{p_1}{p_3}-1\right)} = C\left(\frac{y_2}{1-x_2-y_2}\right)^{\left(\frac{p_1}{p_2}-1\right)}$$

Men kan deze vergelijking ook brengen onder den vorm:

$$x_2^{\frac{p_2}{p_1}\,\frac{p_3-p_1}{p_1}} = C_2\, y_2^{\frac{p_3}{p_1}\,\frac{p_2-p_1}{p_1}}\,(1-x_2-y_2)^{\frac{p_3-p_2}{p_1}}$$

Voor $C_2 = 0$ is $x_2 = 0$, en de Y-as is dus de eerste dezer enveloppen, even als dit bij de vloeistofphasen het geval was. Voor $C_2 = \infty$ is $y_2 = 0$ en $1-x_2-y_2 = 0$. De laatste dezer enveloppen is dus ook hier de X-as en de hypothenuse. Ofschoon de vergelijking der beide groepen van enveloppen verschilt, is de gang in vele opzichten met elkander vergelijkbaar. Ook deze enveloppen beginnen rakende aan de hypothenuse en eindigen rakende aan de X-as. Zij hebben een raaklijn evenwijdig aan de Y-as, en de meetkundige plaats van de punten, waar dit het geval is vindt men uit de vergelijking:

$$x_1 - x_2 = 0$$

of

$$1-x_2 = y_2\,\frac{1-e^{-\mu' y_1}}{1-e^{-\mu' x_1}}$$

of

$$1-x_2 = y_2\,\frac{p_2}{p_3}^{\frac{p_3-p_1}{p_2-p_1}},$$

welke samenvalt met den damptak van de lijn der drukking p_2. Ook deze koordenenveloppe heeft een geconjugeerde, welke, evenals dit bij de vloeistofphasen het geval was, weder een koordenenveloppe is met grootere waarde der constante.

Wij zullen, alvorens over te gaan tot de behandeling der koordenenveloppen in meer samengestelde gevallen, als er, hetzij op de zijden van den driehoek, of voor een punt binnen in den driehoek, maximumdruk aanwezig is, eenige algemeene opmerkingen over de bijzondere punten dezer krommen maken, echter alleen geldig als de tweede phase een verdunde dampphase is.

Uit den vorm:

$$\frac{x_2}{1-x_2-y_2} = \frac{x_1}{1-x_1-y_1}\,e^{\mu' x_1}$$

$$\frac{y_2}{1-x_2-y_2} = \frac{y_1}{1-x_1-y_1}\,e^{\mu' y_1}$$

leiden wij af dat de koordenenveloppen raaklijnen hebben, welke door de hoekpunten van den driehoek gaan, als of μ'_{x_1}, of μ'_{y_1}, of $\mu'_{y_1} - \mu'_{x_1}$ gelijk 0 is. Is $\mu'_{x_1} = 0$, dan gaat de raaklijn door het hoekpunt van den derden component; is $\mu'_{y_1} = 0$ door het hoekpunt van den tweeden component, en als $\mu'_{y_1} = \mu'_{x_1}$ is, door het hoekpunt van den eersten component.

De voorwaarden, dat de raaklijn aan de enveloppe evenwijdig loopt aan een der zijden van den driehoek, kunnen afgeleid worden uit de waarden van $x_2 - x_1$ en $y_2 - y_1$. Zoo volgt uit $x_2 - x_1 = 0$ de voorwaarde, dat de raaklijn evenwijdig loope aan de zijde van den eersten en derden component. Deze voorwaarde heeft den vorm:

$$\frac{y_1}{1-x_1} = \frac{e^{\mu' x_1} - 1}{e^{\mu' y_1} - 1}.$$

Nu is $\frac{y_1}{1-x_1}$ gelijk aan tang. α, als α den hoek voorstelt, welke de voerstraal van uit den tweeden component met de X-as maakt. Daar $\alpha < 45°$ moet zijn, volgt als voorwaarde voor het bestaan van punten, waarin de raaklijn evenwijdig aan de Y-as loope:

$$tg\, \alpha = \frac{e^{\mu' x_1} - 1}{e^{\mu' y_1} - 1}$$

en $\mu'_{x_1} < \mu'_{y_1}$, als zij beide positief zijn.

De voorwaarde, dat de raaklijn evenwijdig loope aan de X-as vindt men uit $y_2 - y_1 = 0$ onder den vorm:

$$\frac{x_1}{1-y_1} = \frac{e^{\mu' y_1} - 1}{e^{\mu' x_1} - 1}$$

Daar $\frac{x_1}{1-y_1} = tg\, \beta$, als β den hoek voorstelt, welke de voerstraal van uit den derden component met de Y-as maakt, neemt zij den volgenden vorm aan:

$$tg\, \beta = \frac{e^{\mu' y_1} - 1}{e^{\mu' x_1} - 1}$$

en $\mu'_{x_1} > \mu'_{y_1}$, als zij beiden positief zijn.

De voorwaarde, dat de raaklijn evenwijdig loope aan de hypothenuse kan men vinden uit:

$$\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = -1.$$

Daaruit leiden wij af:

$$\frac{y_1}{x_1} = -\frac{e^{\mu' x_1} - 1}{e^{\mu' y_1} - 1}$$

Bijgevolg slechts als μ'_{x_1} en μ'_{y_1} ongelijk teeken hebben, kan de raaklijn aan de koordenenveloppe evenwijdig aan de hypothenuse zijn.

Al deze betrekkingen gelden slechts zoolang μ'_{x_2} en μ'_{y_2} gelijk 0 mogen gesteld worden; en de gegeven regels zullen, wanneer de temperatuur stijgt en een der kritische temperaturen begint te naderen, dus verbeteringen behoeven. Zoodra T dan ook bijv. boven $(T_{cr})_3$ gestegen is, en het verzadigingsvlak niet meer den geheelen driehoek overdekt, kunnen de enveloppen niet meer doorloopen tot in het hoekpunt van den derden component. Welke bijzonderheid dan in de gedaante der enveloppen zal ingetreden zijn, is zonder, dat wij de vergelijkingen dezer krommen kennen, op de volgende wijze in te zien. Het verzadigingsvlak heeft dan in het vertikale vlak dat boven de Y-as zich verheft, en ook in dat boven de hypothenuse weder de gedaante van fig. 11, Cont. II. De eerste hellingslijn bevindt zich in het eerst genoemde vertikale vlak en bestaat uit dat gedeelte van de p kromme der genoemde figuur dat tot aan het maximum zich uitstrekt, dus tot aan het punt C. Al de overige punten dezer drukkromme, zoowel die tusschen C en P, als al die welke den benedentak vormen, stellen coëxisteerende phasen voor, en behooren tot de geconjugeerde dezer hellingslijn. De laatste dezer hellingslijnen ligt boven de X-as, en boven de hypothenuse, maar loopt ook boven de hypothenuse slechts tot aan de projectie van het punt met maximumdruk. Elke tusschen gelegen koordenenveloppe heeft in den aanvang de gedaante van fig. 13, heeft ook nog de vertikale raaklijn, maar eindigt in een punt (projectie van een plooipunt) vóór het de meetkundige plaats heeft bereikt, die de grens aangeeft der punten, waarboven het verzadigingsvlak zich uitstrekt. Boven zulk een eindpunt der koordenenveloppe heeft de hellingslijn, waarvan zij de projectie is, haar hoogste punt bereikt. Vóór het einde is er echter een wijziging in den loop gekomen, welke kan nagegaan worden, als wij het tweede differentiaalquotient, en dus $\frac{d^2 y_1}{dx_1^2}$ berekenen. Uit:

$$\frac{dy_1}{dx_1} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \text{ volgt}$$

$$\frac{d^2 y_1}{dx_1^2} dx_1 = \frac{(x_2 - x_1)(dy_2 - dy_1) - (y_2 - y_1)(dx_2 - dx_1)}{(x_2 - x_1)^2},$$

of $$\frac{d^2y_1}{dx_1^2}\,dx_1 = \frac{(dy_2 - dy_1) - \frac{dy_1}{dx_1}(dx_1 - dx_1)}{(x_2 - x_1)}$$

of $$\frac{d^2y_1}{dx_1^2}\,dx_1 = \frac{dy_2 - \frac{dy_1}{dx_1}\,dx_2}{(x_2 - x_1)}.$$

In dezen vorm geschreven, ziet men dat $\frac{d^2y_1}{dx_1^2} = 0$ is, voor die phase, waarvoor dx_2 en dy_2 gelijk nul zijn; dus $\frac{d^2y_1}{dx_1^2}$ is gelijk 0, voor de phase, die coëxisteert met het kritisch raakpunt. Schrijft men:

$$\frac{d^2y_1}{dx_1^2}\,\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{\frac{dy_2}{dx_2} - \frac{dy_1}{dx_1}}{(x_2 - x_1)},$$

dan neemt de waarde van $\frac{d^2y_1}{dx_1^2}$ voor het plooipunt, waar $x_2 = x_1$, en $\frac{dy_2}{dx_2} = \frac{dy_1}{dx_1}$ is, een gedaante aan, welke onbepaald is. Daar echter de punten 2 en 1 ter wederzijde van het plooipunt zijn gelegen, en het punt 2 steeds moet liggen op de raaklijn van 1, terwijl de kromme welke de punten 2 bevat vloeiend overgaat in de kromme, welke de punten 1 bevat, zal ook de koordenenveloppe in het plooipunt, dus waar zij eindigt, een buigpunt bezitten. De verdere voortzetting tot aan de meetkundige plaats der kritische raakpunten behoort tot de geconjugeerde, en deze moet, als zij de genoemde meetkunstige plaats ontmoet haren loop of plotseling of vloeiend omkeeren.

Gaan wij er nu toe over den loop der koordenenveloppen te onderzoeken als er maximumdruk bestaat op een der zijden van den driehoek; wij zullen voor die zijde de X-as kiezen, zoodat de opvolging der drukkingen gegeven is door:

$$p_1 < p_2 < p_{12} < p_3.$$

Is er op de X-as voor zekere waarde van x_1 maximumdruk, dan is $x_2 - x_1 = 0$, en $y_1 = 0$; daaruit volgt dat voor het punt, hetwelk de phase met maximumdruk voorstelt:

$$\mu'_{x_1} = 0 \text{ is.}$$

De meetkundige plaats, voorgesteld door $\mu'_{x_1} = 0$, (zie vorige mededeeling pag. 96) snijdt dus de rechthoekszijde van den driehoek, die de hoekpunten van den eersten en tweeden component verbindt. Er is dus ook een continue reeks van punten binnen dezen driehoek, waarvoor deze voorwaarde vervuld is. De gedaante van deze meetkundige plaats kan zonder de kennis der toestandsvergelijking niet

gevonden worden. Uit de vergelijking van bladz. 96 zou zij kunnen bepaald worden, zoodra T_{cr} en p_{cr} als functiën van x en y bekend zouden zijn. Neemt men aan, zooals dit uit de door mij aangenomen vorm der toestandsvergelijking volgt, dat T_{cr} evenredig is aan $\frac{a}{b}$ en p_{cr} evenredig aan $\frac{a}{b^2}$, dan vindt men dat $\mu'_{x_1} = 0$ in het besproken geval een zwak gebogen kromme voorstelt, welke uitgaande van een punt der X-as, òf de Y-as snijdt, òf de hypothenuse. Welke dezer lijnen gesneden zal worden hangt af van de waarde van $(T_{cr})_1$ en $(T_{cr})_2$ en van de molekuulgrootte der componenten 1 en 2. Als tusschengeval zou $\mu'_{x_1} = 0$ door het toppunt van den derden component kunnen gaan. In fig. 14 heb ik ze voorgesteld door de lijn DF, en dus ondersteld dat zij de hypothenuse snijdt. Het veld van den driehoek is nu wat de waarde van μ'_{x_1} aangaat in twee deelen verdeeld. Links van DF is deze grootheid positief; rechts van DF is zij negatief. Daar de grootheid μ'_{y_1} in het hier beschouwde geval geen teekenverandering ondergaat, (de druk op de lijn AC en BC vertoont namelijk geen maximum), is links van DF de waarde van $\frac{\mu'_{x_1}-1}{\mu'_{y_1}-1}$ positief, en rechts negatief. De punten, waarin de koordenenveloppen een vertikale raaklijn hebben, moeten dus rechts van DF blijven; daarentegen kunnen links van DF raaklijnen voorkomen, evenwijdig aan de hypothenuse. Op de lijn DF zelve hebben de raaklijnen een richting, welke door C gaat. Door de lijn DI heb ik de meetkundige plaats voorgesteld van de punten met vertikale raaklijn, en door DH de punten met raaklijnen evenwijdig aan de hypothenuse. De loop der koordenenveloppen zelven kan gemakkelijk overzien worden, als men ze beschouwt als een geringe wijziging van de gedaante welke zij zouden hebben als de lijn DF een rechte was, die naar den top C gericht was. Dan toch is in het linkergedeelte de loop der enveloppen gelijk aan die van fig. 13, met de wijziging die het gevolg is van het feit dat een der rechthoekszijden kleiner is dan de tweede — en in het rechtergedeelte gelijk aan het spiegelbeeld van fig. 13 ten opzichte van de Y-as, met de wijziging die

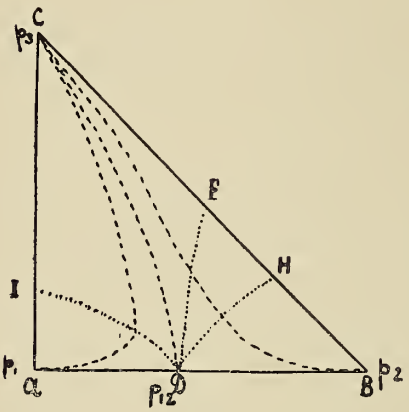


Fig. 14

het gevolg is van het feit dat de rechte hoek door een stompen hoek is vervangen. In de linkerhelft is $AD + DC$ een der uiterste enveloppen en in de rechterhelft $BD + DC$.

Mocht er ook op een der andere zijden van den driehoek maximum druk zijn, bijv. op de Y-as, dan is er een nieuwe meetkundige plaats $\mu'_{y_1} = 0$. Van de omstandigheid of de twee krommen $\mu'_{x_1} = 0$ en $\mu'_{y_1} = 0$ elkander al of niet snijden, hangt het af, of er voor het ternair stelsel een maximumdruk bestaat. Door de gegeven regels omtrent de bijzondere punten der enveloppen is men in deze en andere gevallen in staat den loop vast te stellen. Maar ik zal daaromtrent niet verder uitweiden. Door het behandelde acht ik op de beteekenis dezer krommen voor de kennis van een ternair stelsel genoegzaam de aandacht te hebben gevestigd.

d. Toevoeging van een derden component aan een gegeven binair stelsel.

Voegt men aan een binair stelsel, bestaande uit $1-x_0$ molekulen der eerste soort en x_0 molekulen der tweede soort, een derden component toe, zoodat de eindsamenstelling gegeven is door $1-x-y$, x en y, dan moet

$$\frac{x}{1-x-y} = \frac{x_0}{1-x_0} \text{ zijn.}$$

Uit dezen laatsten vorm leidt men af:

$$\frac{x}{x_0} = 1-y;$$

waaruit men besluit dat de punten, die het ternair stelsel voorstellen, liggen op een rechte lijn, die den top van den rechthoekigen driehoek vereenigt met dat punt op de tegenovergestelde rechthoekszijde dat de samenstelling van het binair stelsel voorstelt.

Uit den vorm II van pag. 88, en met inachtneming van de waarden van $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^2}$, $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1 \partial y_1}$ en $\frac{\partial^2\zeta}{\partial y_1^2}$ van pag. 92, en voor dx_1 substitueerde de waarde $-x_0 dy_1$, vindt men:

$$\frac{v_{21}\ dp}{MRT\ dy_1} = (x_2-x_1)\left\{\frac{-x_0(1-y)}{x_1(1-x_1-y_1)} + \frac{1}{1-x_1-y_1} + \mu''_{x_1y_1} - x_0\mu''_{x_1}\right\} +$$

$$+ (y_2-y_1)\left\{\frac{-x_0}{1-x_1-y_1} + \frac{1-x_1}{y_1(1-x_1-y_1)} + \mu''_{y_1} - x_0\mu''_{x_1y_1}\right\}.$$

Deze vergelijking vereenvoudigt zich tot:

$$\frac{v_{21}\ dp}{MRT\ dy_1} = (x_2-x_1)\{\mu''_{x_1y_1} - x_0\mu''_{x_1}\} + (y_2-y_1)\left\{\frac{1}{y_1(1-y_1)} + \mu''_{y_1} - x_0\mu''_{x_1y_1}\right\}.$$

Om de overeenkomstige vergelijking voor dampphasen te verkrijgen, heeft men den index 1 met 2 te verwisselen, zij heeft dus de gedaante:

$$\frac{v_{21}}{MRT}\frac{dp}{dy_2} = (x_1-x_2)\{\mu''_{x_2''_2} - x'_0\mu''_{x_2}\} + (y_1-y_2)\left\{\frac{1}{y_2(1-y_2)} + \mu''_{y_2} - x'_0\mu''_{x_2''_2}\right\}$$

Deze laatste vergelijking vereenvoudigt zich, als de dampphasen zeer verdund zijn, tot:

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_2} = \frac{y_2-y_1}{y_2(1-y_2)},$$

welke vorm volkomen gelijk is aan die, welke geldt, als een component aan een enkele stof wordt toegevoegd, en waaruit dan ook de grootheid x'_0 is weggevallen. Men mag echter uit deze gelijkheid in vorm van de *vergelijking*, niet tot gelijkheid in vorm van de lijn $p = f(y_2)$ besluiten. Reeds voor een binair stelsel geldt deze zelfde vorm der *vergelijking*, en toch omvat zij de groote verscheidenheid van lijnen welke de druk, als functie der dampsamenstelling vertoonen kan. Al die verscheidenheden worden teweeggebracht door de verschillende wijzen, waarop y_1 met y_2 samenhangt. En zoo ook bij een ternair stelsel zal voor elke vlakke doorsnede van het dampblad, door een plat vlak loodrecht op het vlak van den driehoek en gaande door den top, deze vergelijking gelden, al mogen deze doorsneden ook een oneindige verscheidenheid van vormen vertoonen, welke van die van een binair stelsel weder verschillen kunnen. Toch kunnen wij deze vergelijking gebruiken om enkele algemeene eigenschappen af te leiden. Zoo zal $\frac{dp}{dy_2}$ gelijk nul zijn, als op de gekozen doorsnede een punt y_2, y_2 te vinden is, waarvoor:

$$y_2 - y_1 = 0 \text{ is.}$$

Bij de volgorde der drukkingen $p_1 < p_2 < p_3$ zou dit niet kunnen voorkomen. Wij zullen echter bij deze discussie deze volgorde naar omstandigheden veranderd denken, teneinde de doorsnede niet telkens door een ander hoekpunt van den driehoek te moeten leggen. Bij de volgorde $p_1 < p_3 < p_2$ is er wel een meetkundige plaats, waarvoor $y_2 = y_1$ is, en deze meetkundige plaats valt dus samen met die waarvoor de druk der dampphasen, welke op de gekozen doorsnede voorkomen, maximum of minimum is. Dat er op een doorsnede, welke door den top van den component met den tusschengelegen druk gebracht wordt, en welke de tegenoverstaande zijde in een punt snijdt, waarvoor de druk gelijk is, in het algemeen een maximum of minimum zal moeten gevonden worden, was à priori te wachten. Dit maximum of minimum zal echter niet de beteekenis hebben, welke het voor een binair stelsel heeft. In het laatste geval is de dampsamenstelling gelijk aan de vloeistofsamenstelling; bij een ternair stelsel is dan alleen $y_1 = y_2$ maar is x_1 en x_2 verschillend. In een dergelijk punt is dan ook de druk van de vloeistofphase niet

gelijk aan dien der dampphase, zooals bij een binair stelsel bij maximumdruk het geval is; maar is de eerstgenoemde grooter dan de laatste. De beide bladen raken elkander niet in een zoodanig punt. Voor het aan zoodanig punt geconjugeerde punt is dan ook wel de druk gelijk, maar is $\frac{dp}{dy_1}$ verschillend van 0, zooals uit de vergelijking voor $\frac{dp}{dy_1}$ blijkt. Stelt men daarin $y_1 = y_2$, dan vindt men:

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_1} = (x_2 - x_1)\{\mu''_{x_1 y_1} - x\,\mu''_{x_1}\}.$$

De factor van $x_2 - x_1$, welke ook $\frac{d\mu'_{x_1}}{dy_1}$ kan geschreven worden, hangt van de kromming van het μ oppervlak af, en zal in al die gevallen, waarin dat oppervlak slechts zwak gekromd is, een kleine waarde hebben; maar is slechts in zeer bijzondere gevallen volkomen gelijk 0. In het algemeen zal men dus kunnen stellen, dat de meetkundige plaats van deze maximumvloeistofdrukken, niet veel verschilt van de meetkundige plaats, waarvoor $y_2 - y_1 = 0$ is. Natuurlijk kan men de punten van maximumdruk in de door ons besproken doorsneden onmiddellijk bepalen, als de projecties der lijnen van gelijken druk geteekend zijn, door het trekken van raaklijnen, welke door de hoekpunten van den driehoek gaan.

De waarde van $\frac{v_{21}}{MRT}\frac{dp}{dy_1}$ neemt geheel de gedaante aan, welke zij voor een binair stelsel bezit, als òf $(x_1 - x_2)$ òf $\frac{d\mu_{x_1}}{dy_1}$ gelijk 0 is. De waarde van $x_2 - x_1$ is gelijk 0, ten eerste als de grootheid, welke wij door x_0 hebben voorgesteld gelijk 0 is of ook als zij gelijk 1 is. Maar in deze gevallen hebben wij ook werkelijk met binaire stelsels te doen; in het eerste geval met het paar 1,3 en in het tweede geval met het paar 2,3. In het eerste geval is:

$$\frac{v_{21}}{MRT}\frac{dp}{dy_1} = (y_2 - y_1)\left\{\frac{1}{y_1(1-y_1)} + \mu''_{y_1}\right\}$$

en in het tweede geval, als

$$1 - x_2 - y_2 = 1 - x_1 - y_1, \text{ of } x_2 - x_1 = -(y_2 - y_1) \text{ is,}$$

$$\frac{v_{21}}{MRT}\frac{dp}{dy_1} = (y_2 - y_1)\left\{\frac{1}{y_1(1-y_1)} + \mu''_{y_1} - 2\,\mu''_{x_1 y_1} + \mu''_{x_1}\right\}.$$

De grootheid $\mu''_{y_1} - 2\,\mu''_{x_1 y_1} + \mu''_{x_1}$ beteekent, zooals licht is in te zien, voor het paar 2, 3 hetzelfde wat μ''_{y_1} voor het paar 1,3 beduidt.

Nog in de zeer bijzondere punten, waarin $x_2 - x_1$ gelijk 0 is, hetzij binnen den driehoek of op een zijde van den driehoek, en in die

waarin $\frac{d\mu'_{x_1}}{dx_1}$ gelijk 0 is, neemt $\frac{v_{21}}{MRT}\frac{dp}{dy_1}$ deze vereenvoudigde gedaante aan. Maar in het algemeen zal de grootheid $(x_2-x_1)(\mu''_{x_1y_1}-x_0\mu''_{x_1})$ slechts een geringe wijziging in de waarde van den loop van de drukking teweegbrengen, welke voornamelijk zal afhangen van den term $\frac{y_2-y_1}{y_1(1-y_1)}$.

Deze laatste grootheid, welke de limietwaarde van $\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_1}$ aangeeft voor $y_1=0$ of $y_1=1$, bij een binair stelsel, en welke bij een ternair stelsel met $(x_2-x_1)_0\frac{d\mu'_{x_1}}{dy_1}$ vermeerderd moet worden, zullen wij aan een nadere beschouwing onderwerpen.

Uit de vroeger gegeven waarde van $\frac{y_2-y_1}{y_1}$ nl.

$$\frac{y_2-y_1}{y_1}=\frac{(1-y_1)(e^{\mu'y_1}-1)-x_1(e^{\mu'x_1}-1)}{(1-x_1-y_1)+x_1e^{\mu'x_1}+y_1e^{\mu'y_1}},$$

vinden wij, als wij $y_1=0$ stellen en $x_1=x_0$

$$\frac{y_2-y_1}{y_1(1-y_1)}=\frac{(e^{\mu'y_1}-1)-x_0(e^{\mu'x_1}-1)}{1+x_0(e^{\mu'x_1}-1)}=\frac{e^{\mu'y_1}}{1-x_0+x_0e^{\mu'x_1}}-1$$

waarin μ'_{x_1} en μ'_{y_1} de waarde hebben van het punt, welks coördinaten zijn $x_1=x_0$ en $y_1=0$. Deze waarde, welke voor $x_0=0$ gelijk is aan $e^{\mu'y_1}-1$, eindigt voor $x_0=1$ met de waarde $e^{\mu'y_1-\mu'x_1}-1$, en verandert vloeiend met het toenemen van x_0; en nu hangt het van de betrekking tusschen μ'_{y_1} en μ'_{x_1} af, hoe $\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_1}$ verandert. Deze waarde kan van positief negatief zijn geworden, en omgekeerd. De grootheid $\mu'_{y_1}-\mu'_{x_1}$ stelt de verandering van μ voor langs de hypothenuse, als men zich naar den top beweegt, evenals μ'_{y_1} de verandering voorstelt, als men zich langs de Y-as naar den top beweegt. Is nu T_{cr} voor den top kleiner dan $(T_{cr})_1$ dan is μ'_{y_1} positief, en als T_{cr} voor den top grooter is dan $(T_{cr})_2$ dan is $\mu'_{y_1}-\mu'_{x_1}$ negatief.

Het is niet overbodig in het licht te stellen in hoe hooge mate de waarde van $\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_1}$, als zij de beginrichting van een druklijn voorstelt bij een binair stelsel, van de waarde van μ'_{y_1} afhangt. Volgens onze vroegere opmerkingen is deze waarde gelijk aan $e^{\mu'y_1}-1$. Trekt

men ook de damplijn, dan is $\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_2}=\frac{y_2-y_1}{y_2}$ en dus gelijk aan $\frac{e^{\mu' y_1}-1}{e^{\mu' y_1}}=1-e^{-\mu' y_1}$. Trekt men daarenboven de lijn der dubbelpunten, dan is $\frac{dp}{pdy}=\mu'_{y_1}$. Voor het geval dat $\mu'_{y_1}=0$ is, vinden wij zoowel voor de waarde van $\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_1}$, als voor $\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_2}$ en $\frac{1}{p}\frac{dp}{dy}$ steeds 0. Is μ'_{y_1} positief, dan stijgen de drie lijnen, en zij dalen als μ'_{y_1} negatief is. Bij zeer kleine waarde van μ'_{y_1} is er nog slechts een gering verschil in de helling der drie lijnen. Maar mocht μ'_{y_1} een tamelijke waarde hebben, dan is er in de stijging der drie lijnen een zeer groot onderscheid, en stijgt de vloeistoftak buitengewoon snel. Daar:

$$\mu'_{y_1}=-\frac{f}{T}\frac{dT_{cr}}{dy_1}+\frac{d\log p_{cr}}{dy_1} \text{ is,}$$

zullen wij een groote waarde van μ'_{y_1} hebben als $\frac{dT_{cr}}{dy_1}$ sterk negatief is dus als de tweede component een veel lagere T_{cr} heeft, bijv. als men een permanent gas in een vloeistof perst. Daar T_{cr} in het algemeen niet lineair van y_1 afhangt, en $\frac{d\log p_{cr}}{dy_1}$ een waarde zal hebben, welke van 0 verschilt, zullen wij, als wij stellen:

$$\mu'_{y_1}=\frac{f}{T}\{(T_{cr})_1-(T_{cr})_2\}$$

niet de juiste waarde van μ'_{y_1}, maar slechts een meer of minder benaderde waarde van μ'_{y_1}, aannemen. Bij de gewone temperatuur zal dus, als wij voor den tweeden component een stof kiezen, welks T_{cr} ver beneden T ligt en voor den eersten component een stof welks T_{cr} ver boven T ligt, niet voor μ'_{y_1} een onmogelijke waarde kiezen, als wij daarvoor 14 of 15 nemen. In dat geval is $e^{\mu' y_1}$ van de orde van 10^6. Als wij de gevolgen, waartoe wij gekomen zijn, ook zouden durven toepassen op water, dat vooral bij lage temperaturen zich zoo abnormaal gedraagt, dan zouden wij in de waarde van den absorptiecoëfficiënt voor in water opgeloste gassen een middel vinden om over den graad approximatie te oordeelen.

Volgens onze uitkomsten is voor kleine waarde van y_1, als wij den dampdruk van den eersten component verwaarloozen tegenover den totalen druk:

$$p=p_1 y_1 (e^{\mu' y_1}-1)$$

Hierin stelt p_1 den dampdruk van den eersten component voor.

Verder is, als wij den absorptiecoëfficiënt door a voorstellen, en het molekulairgewicht en de densiteit van dezen component door m_1 en d_1:

$$y_1 = \frac{m_1}{d_1} \frac{0{,}0013}{28{,}8} a\, p.$$

Uit deze twee vergelijkingen leiden wij af, de eenheid tegenover $e^{\mu' y_1}$ verwaarloozende:

$$e^{\mu' y_1} = \frac{d_1}{m_1} \frac{28{,}8}{0{,}0013} \frac{1}{a p_1}.$$

Stelt men in deze vergelijking $d_1 = 1$, $m_1 = 18$ en $p_1 = \frac{4.6}{760}$ Atmospheer en zooals voor N_2 het geval is $a = 0{,}02$, dan vindt men voor μ'_{y_1} een waarde tusschen 16 en 17. Deze uitkomst toont, dat

$$\mu'_{y_1} = \frac{f}{273} \{(T_{cr})_w - (T_{cr})_{N_2}\}$$

inderdaad als een benadering gelden kan.

Had men als tweeden component een stof genomen van geringe vluchtigheid en waarvan T_{cr} vèr boven $(T_{cr})_1$ gelegen is, dan zou men om zich een denkbeeld van de waarde van μ'_{y_1} te kunnen vormen, weder gebruik kunnen maken van de benadering:

$$\mu'_{y_1} = \frac{f}{T} \{(T_{cr})_1 - (T_{cr})_2\},$$

maar dan zou men voor μ'_{y_1} een zeer groote negatieve waarde verkrijgen en voor $\frac{y_2}{y_1} = e^{\mu' y_1}$ een waarde vinden, die maar weinig van nul verschilt.

Voegt men aan een binair stelsel, welks samenstelling door x_0 gegeven is, een derden component toe, dan hebben wij voor de waarde van $\frac{1}{p} \frac{dp}{dy_1}$, als y_1 oneindig klein is, gevonden:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dy_1} = \frac{e^{\mu' y_1}}{1 - x_0 + x_0 e^{\mu x_1}} - 1 + (x_2 - x_1)_0 \{\mu''_{x_1 y_1} - x_0 \mu''_{x_1}\}$$

De twee takken van de druklijn dezer doorsnede vertoonen met die van een binair stelsel dan ook reeds in den beginne dat verschil, dat zij niet in een zelfde punt aanvangen. Alleen als $(x_2 - x_1)_0 = 0$ mocht zijn, vangen zij wel in een zelfde punt aan. Maar daar de factor van $x_2 - x_1$ afhangt van de kromming van het μ oppervlak, zal in het bijzonder wanneer μ'_{y_1} groot is, of wanneer deze kromming niet aanzienlijk is, den invloed van dezen term verwaarloosd kunnen

worden. Zoodat wij de waarde van x_0, waarvoor $\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_1}$ gelijk 0 is, bij benadering vinden uit:

$$x_0 = \frac{e^{\mu' y_1} - 1}{e^{\mu' x_1} - 1}.$$

Alleen als $\mu' y_1 < \mu' x_1$ is, levert dat een mogelijke waarde van x_0, verondersteld nl. dat zij beide positief zijn [1]).

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt namens Dr. J. D. VAN DER WAALS Jr. eene mededeeling aan over: *„Statistische electro-mechanica. II"*.

De verdeeling der energie over de verschillende trillingstijden bij quasi-Kanonische scharen.

In vergelijking (8) van mijn vorige mededeeling [2]) ligt een verdeeling der energie over de verschillende trillingstijden opgesloten. Geeft deze vergelijking dus inderdaad den toestand van een met zwarte straling gevulde ruimte juist weer, dan kan men er uit, met behulp van de verschuivingswet van WIEN, een volledige spectraalformule voor zwarte straling afleiden.

In plaats van de vrij ingewikkelde vergelijking (8) te bediscussieeren heb ik echter een eenvoudiger vergelijking genomen, waarvan ik verwachtte, dat zij dezelfde verdeeling der energie zou opleveren. Deze eenvoudiger vergelijking blijkt echter een verdeeling op te leveren, die volstrekt niet met de verdeeling van de energie bij zwarte straling overéénkomt. Het is nu mogelijk, dat de verdeeling, bepaald door de eenvoudiger vergelijking, niet met die, bepaald door vergelijking (8), overéénkomt. Maar het is ook mogelijk, en dat komt mij voorloopig waarschijnlijker voor, dat (8) niet den toestand van een met zwarte straling gevulde ruimte weergeeft, of met andere woorden, dat de aard van zwarte straling niet juist wordt weergegeven door de onderstellingen, dat ε, φ en χ een waarschijnlijkste waarde hebben, en dat overigens de verdeeling zoo

[1]) In deze vijf mededeelingen zijn slechts *enkele* der eigenschappen van ternaire stelsels meer of minder afdoende kunnen besproken worden. Ofschoon ik het voornemen heb later, hetzij in deze Verslagen of elders, nog andere eigenschappen aan een onderzoek te onderwerpen, meen ik het nu behandelde als een eenigermate afgesloten gedeelte te mogen beschouwen.

[2]) Bl 85 van dit deel dezer verslagen.

ongeordend mogelijk zal zijn, maar dat wij, behalve de onderstellingen over de waarden van ε, φ en χ nog andere voorwaarden moeten invoeren, of, wat op hetzelfde neerkomt, dat systemen, waarbij ε, φ, en χ aan de voorwaarden voldoen, verder nog partieel geordend zijn.

De vereenvoudiging, die ik in vergelijking (8) heb aangebracht is de volgende. In de eerste plaats heb ik $\frac{\omega}{\sigma_2}$ weggelaten, wat zeker wel geen invloed op de verdeeling der energie zal hebben. Verder heb ik mij tot één dimensie bepaald en zooals daarbij noodig is, de termen $\frac{\Omega_e + \Omega_m}{\sigma_1}$ weggelaten. Als wij in de ruimte echter electrische en magnetische massa's toelaten, kunnen daar statische krachten voorkomen. Met behulp van FOURIER's integralen geanalyseerd geven deze statische krachten wel degelijk een verdeeling der energie over de verschillende golflengten. Toch dragen zij niet bij tot de lichtbeweging, waarvan wij de verdeeling willen nagaan. Hierom heb ik een verdeeling in den tijd verkozen boven een in de ruimte. Wij beschouwen nu de component f in een zeker punt gedurende den tijd tusschen $t = 0$ en $t = t_1$. Dien tijd verdeelen wij in n gelijke deelen τ en noemen de waarden van f gedurende die deelen respectievelijk f_1, f_2 f_3 . . . f_n. De index van waarschijnlijkheid krijgt de waarde:

$$\eta = \frac{\psi}{\vartheta} - \frac{1}{\vartheta}\int_0^{t_1} f^2\, dt - \frac{1}{k}\int_0^{t_1} \frac{df}{dt}\, dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8a)$$

waarin wij k, als wij deze vergelijking zooveel mogelijk met (8) willen laten overeenkomen $4\pi V^2$ maal de waarde moeten geven, die zij in vergelijking (8) had, zooals blijkt uit vergelijking (10) en (15).

Wij zullen nu overgaan tot het onderzoek van de verdeeling der energie over de verschillende golflengten, die in vergelijking (8a) ligt opgesloten. Daartoe stellen wij f als functie van t gedurende het tijdsverloop tusschen $t = o$ en $t = t_1$, voor met behulp van integralen van FOURIER. Daar wij aanvankelijk f als een discontinue functie zullen beschouwen, gegeven door de n waarden f_1, f_2 . . . f_n zullen wij de integraal ook als een som voorstellen, die eerst in een integraal overgaat, als wij n de limietwaarde oneindig laten aannemen. Wij zullen dus in de uitdrukking

$$f(t) = \iint f(u)\{\sin(uq)\sin(qt) + \cos(uq)\cos(qt)\}\, du\, dq. \quad . \quad (26)$$

die voor u tusschen de grenzen 0 en t_1, voor q tusschen de grenzen 0 en ∞ moet genomen worden, u vervangen door $\frac{t_0}{n}\, v$ of door τv

en du door τ waarin v de reeks der geheele getallen tusschen 0 en n voorstelt. Wij krijgen dus:

$$f(t) = \tau \sum_{v=0}^{v=n} \int f_v \{sin\,(\tau v q)\, sin\,(qt) + cos\,(\tau v q)\, cos\,(qt)\}\, dq.$$

Willen wij hieruit de energie voor een bepaalde golflengte afleiden dan moeten wij aan q een bepaalde waarde p geven en het quadraat nemen van de amplitude die bij deze trilling behoort. Zoo vinden wij:

$$A_p = \tau^2 \left\{ \sum_{v=0}^{v=n} f_v\, sin\,(\tau v p) \right\}^2 + \tau^2 \left\{ \sum_{v=0}^{v=n} f_v\, cos\,(\tau v p) \right\}^2.$$

Daar alle sommaties tusschen 0 en n moeten verricht worden, kunnen wij in het vervolg de grenzen weglaten; en daar het ons slechts om de relatieve waarden der grootheden A_p te doen is, kunnen wij den constanten factor τ^2 weglaten. Zoo krijgen wij:

$$A_p = \Sigma\Sigma\, f_v\, f_{v'} \{sin\,(\tau v p)\, sin\,(\tau v' p) + cos\,(\tau v p)\, cos\,(\tau v' p)\}$$

$$A_p = \Sigma\Sigma\, f_v\, f_{v'}\, cos\,(v - v')\, \tau p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad , \quad (27)$$

Van deze grootheid A_p zoeken wij de gemiddelde waarde voor alle systemen van de schaar. Wij moeten de hier gevonden grootheid daartoe vermenigvuldigen met de kans, dat de grootheden $f_1 \ldots . f_n$ een bepaalde aangenomen waarde hebben, en vervolgens naar $df_1 \ldots . df_n$ integreeren tusschen de grenzen $-\infty$ en $+\infty$. Wij zullen daartoe $\frac{df}{dt}$ voorstellen door $\frac{f_{v+1} - f_v}{\tau}$. Wij krijgen dan:

$$A_p = \int e^{\frac{\psi - \tau \Sigma f_v^2}{\vartheta} - \frac{\Sigma (f_{v+1} - f_v)^2}{k\tau}} f_v f'_v\, cos\,(v - v')\, \tau p\, df_1 \ldots . df_n \quad . \quad (28)$$

Brengen wij den factor $e^{\frac{\psi}{\vartheta}}$ buiten het integraalteeken, dan zijn zoowel de exponent van e als de andere factor onder het integraalteeken homogene quadratische functies. Door andere veranderlijken in te voeren kunnen wij die beide functies transformeeren tot sommen van n quadraten, waarbij wij tevens er voor kunnen zorgen, dat alle in den exponent voorkomende coëfficiënten 1 zijn. De integraal krijgt dan den volgenden vorm

$$\int e^{-(\varphi_1^2 + \varphi_2^2 \ldots . \varphi_n^2)} (\beta_1 \varphi_1^2 + \beta_2 \varphi_2^2 + \beta_3 \varphi_3^2 \ldots \beta_n \varphi_n^2)\, \Delta\, d\varphi_1 \ldots d\varphi_n \quad (29)$$

waarin Δ den terminant van Jacobi voorstelt. Wij kunnen de hiertoe vereischte lineaire substitutie in twee tempo's uitgevoerd denken: 1e een substitutie, waarbij de exponent den vorm:

$$\chi_1^2 + \chi_2^2 \ldots \chi_n^2$$

en de andere factor den vorm:

$$a_{11}\,\chi_1^{\,2} + a_{22}\,\chi_2^{\,2} + \ldots . a_{nn}\,\chi_1^{\,2} + 2\,a_{12}\,\chi_1\,\chi_2 \ldots . + 2\,a_{(n-1)n}\,\chi_{n-1}\,\chi_n$$

aanneemt; 2^e een orthogonale substitutie, waarbij beide functies den vorm verkrijgen, die zij in uitdrukking (29) hebben.

De determinant van JACOBI voor de totale substitutie is het product van de determinanten voor de partieele substituties. Voor een orthogonale substitutie is de determinant 1, zoodat wij alleen den determinant voor de eerste partieele substitutie overhouden. Deze substitutie is gekozen zonder rekening te houden met den vorm van den tweeden factor. De coëfficiënten, die deze substitutie bepalen, zijn dus alleen afhankelijk van de coëfficiënten van den expouent; daar deze p niet bevatten, is de determinant ook geen functie van p en kan dus in het vervolg verwaarloosd worden.

De integraal (29) is gemakkelijk te integreeren en levert

$$C\,\Sigma\,\beta$$

Het is er ons dus slechts om te doen de som der coëfficiënten β te vinden. Die coëfficiënten worden gevonden door oplossing van de volgende vergelijking, waarvan zij de n wortels zijn:

$$\begin{vmatrix} a_{11}-\beta & a_{12} & a_{13} & \ldots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22}-\beta & a_{23} & \ldots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33}-\beta & \ldots & a_{3n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \ldots & a_{nn}-\beta \end{vmatrix} = 0 \quad \ldots \quad (30)$$

De som der coëfficiënten β is de som der wortels van deze vergelijking, d. w. z. de coëfficiënt van β^{n-1}. In den determinant kan β^{n-1} alleen verkregen worden uit het product van de elementen op de diagonaal gelegen; het is gemakkelijk in te zien, dat de coëfficiënt juist zal worden:

$$a_{11} + a_{22} + a_{33} + \ldots . a_{nn}$$

Om deze som te bepalen moeten wij een substitutie zoeken, waardoor de exponent den vorm $\Sigma\chi^2$ aanneemt en vervolgens de variabelen χ_k in den tweeden factor invoeren. Een dergelijke substitutie is gemakkelijk te vinden. De exponent toch is voor te stellen door:

$$\frac{\tau}{\vartheta}\,\Sigma\,f_v^{\,2} + \frac{1}{k\tau}\,\Sigma\,(f_v - f_{v+1})^2 = \Sigma\,(\alpha\,f_v - \beta\,f_{v+1})^2$$

waarin: $\qquad \alpha^2 + \beta^2 = \frac{\tau}{\vartheta} + \frac{2}{k\tau} \quad$ en $\quad -2\,\alpha\,\beta = -\frac{2}{k\tau}$.

Zoodat wij voor α en β vinden:

$$\alpha = -\tfrac{1}{2}\sqrt{\frac{\tau}{\vartheta} + \tfrac{1}{2}}\sqrt{\frac{\tau}{\vartheta} + \frac{4}{k\tau}}\,,\quad \beta = \tfrac{1}{2}\sqrt{\frac{\tau}{\vartheta}} + \sqrt{\frac{\tau}{\vartheta} + \frac{4}{k\tau}} \quad (31)$$

De substitutie die wij nu gaan invoeren is

$$\alpha\,f_v - \beta\,f_{v+1} = \chi_v\,.$$

Dat deze substitutie voor f_1^2 en f_n^2 niet de juiste coëfficiënten oplevert en ook een term $2\alpha\beta f_1 f_n$ bevat, als wij in plaats $\alpha f_n - \beta f_{n+1}$ schrijven $\alpha f_n - \beta f_1$, zal wel geen groot bezwaar zijn, daar wij door de substitutie slechts drie termen wijzigen van de som van een oneindig aantal termen, die ieder oneindig klein zijn.

Deze nieuwe variabelen moeten wij nu in vergelijking (27) invoeren. Wij behoeven de substitutie echter niet geheel te volbrengen, daar wij slechts de som der coëfficiënten der quadraten χ_v^2 noodig hebben, terwijl die der producten $\chi_v \chi_{v'}$ geen invloed hebben. In de eerste plaats moeten wij de f's in de χ's uitdrukken.

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \alpha f_1 - \beta f_2 \\ \chi_2 &= \alpha f_2 - \beta f_3 \\ \chi_3 &= \alpha f_3 - \beta f_4 \end{aligned}$$

Hieruit volgt:

$$f_1 \begin{vmatrix} \alpha & -\beta & 0 & 0 & 0 \ldots & 0 \\ 0 & \alpha & -\beta & 0 & 0 \ldots & 0 \\ 0 & 0 & \alpha & -\beta & 0 \ldots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \ldots & \cdot \\ -\beta & 0 & 0 & 0 & 0 \ldots & \alpha \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \chi_1 & -\beta & 0 & 0 & 0 \ldots & 0 \\ \chi_2 & \alpha & -\beta & 0 & 0 \ldots & 0 \\ \chi_3 & 0 & \alpha & -\beta & 0 \ldots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \ldots & \cdot \\ \chi_n & 0 & 0 & 0 & 0 \ldots & \alpha \end{vmatrix}$$

of $f_1(\alpha^n - \beta^n) = \chi_1 \alpha^{n-1} + \chi_2 \alpha^{n-2}\beta + \chi_3 \alpha^{n-3}\beta^2 + \ldots \chi_n \beta^{n-1}$

Evenzoo vinden wij voor f_v

$$f_v(\alpha^n - \beta^n) = \chi_v \alpha^{n-1} + \chi_{v+1}\alpha^{n-2}\beta + \chi_{v+2}\alpha^{n-3}\beta^2 \ldots$$
$$\ldots \chi_n \alpha^{n-1}\beta^{n-v} + \chi_1 \alpha^{v-2}\beta^{1-v+1} \ldots \chi_{v-1}\beta^{n-1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

Bij het bepalen van de producten $f_r f_{r'}$ zullen wij steeds $r' > r$ onderstellen, en dus r integreeren tusschen 0 en r', r' tusschen 0 en ∞. Zoo krijgen wij de helft van de grootheid, die wij moeten bepalen. Om nu te vinden welk bedrag het product $f_r f_{r'} \cos(r' - r)\tau p$ bijdraagt tot den coëfficiënt van χ_p^2 moeten wij drie gevallen onderscheiden.

1e. $0 < r < r$. Dan wordt de coëfficiënt:

$$\alpha^{r+v'-2r-2}\beta^{2n+2r-v-v'}\cos(v'-r)\tau p$$

2e. $r < r < r'$. Dan:

$$\alpha^{r+v+v'-2r-2}\beta^{n+2r-v-v'}\cos(v'-r)\tau p$$

3e. $r' < r < n$. Dan:

$$\alpha^{2n+v+v'-2r-2}\beta^{2r-v-v'}\cos(v'-r)\tau p.$$

Deze grootheden moeten wij nu sommeeren voor r nemende alle gehcele getallen 1e. tusschen 0 en r, 2e. tusschen r en r' en 3e. tusschen r' en r, terwijl r van 0 tot r' en r' van 0 tot n moet genomen worden. Wij kunnen hier weer integralen van maken door te stellen:

$$\tau v = u \qquad \tau v' = u' \qquad \tau r = w \qquad \tau n = t_1$$
$$\alpha^{1/\tau} = a \quad \text{en} \quad \beta^{1/\tau} = b.$$

De integratie naar w is direct uit te voeren voor de drie gevallen:

$$\int \frac{a}{b}^{-2w} dw = \frac{-1}{2l\frac{a}{b}} \frac{a}{b}^{-2w}$$

Substitueeren wij hierin voor ieder geval de bijbehoorende grenzen en tellen wij vervolgens de uitkomsten voor de drie gevallen bijéén dan krijgen wij:

$$\int_0^{t_1}\int_0^{u'} \frac{-1}{2l\frac{a}{b}} [b^{2t_1}\{a^{-u+u'}\ b^{u+u'} - a^{u+u'}\ b^{-u-u'}\} + a^{t_1}\ b^{t_1}\{a^{u-u'}\ b^{-u+u'} - a^{-u+u'}\ b^{u-u'}\} + a^{2t_1}\{a^{u+u'-2t_1} b^{-u-u'+2t_1} - a^{u-u'}\ b^{-u+u'}\}]\ cos\ p\,(u'-u)\,du\,du'.$$

Wij hebben hierbij den term 2τ in den exponent van a verwaarloosd, daar hij klein is vergeleken bij de andere termen. De termen anders rangschikkende en de constante factoren weer weglatende kunnen wij de integraal aldus schrijven:

$$\int_0^{t_1}\int_0^{u'} (a^{t_1}b^{t_1} - a^{2t_1})\left(\frac{a}{b}\right)^{-u'}\left(\frac{a}{b}\right)^{u} cos\ p\,(u'-u)\,du\,du' +$$

$$+ \int_0^{t_1}\int_0^{u'} (b^{2t_1} - a^{t_1}b^{t_1})\left(\frac{a}{b}\right)^{u'}\left(\frac{a}{b}\right)^{-u} cos\ p(u'-u)\,du\,du' \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

Nu vinden wij door partieele integratie:

$$\int_0^{u_1}\left(\frac{a}{b}\right)^{u} cos\ p(u'-u)du = \frac{1}{l\frac{a}{b}}\left[\left(\frac{a}{b}\right)^{u} cos\ p(u'-u)\right]_0^{u_1} - \frac{p}{l\frac{a}{b}}\int_0^{u_1}\left(\frac{a}{b}\right)^{u} sin\ p(u'-u)\,du =$$

$$= \frac{1}{b\frac{a}{b}}\left[\left(\frac{a}{b}\right)^{u} cos\ p(u'-u)\right]_0^{u_1} - \frac{p}{l^2\frac{a}{b}}\left[\left(\frac{a}{b}\right)^{u} sin\ p(u'-u)\right]_0^{u_1} - \frac{p^2}{l^2\frac{a}{b}}\int_0^{u_1}\left(\frac{a}{b}\right)^{u} cos\ p(u'-u)du$$

Waaruit volgt:

$$\int_0^{u_1}\left(\frac{a}{b}\right)^{u} cos\ p(u'-u)du = \frac{l\frac{a}{b}\left\{\left(\frac{a}{b}\right)^{u'} - cos\ pu'\right\} - p\ sin\ pu'}{l^2\frac{a}{b} + p^2}$$

Op dezelfde wijze vinden wij:

$$\int_0^{u_1}\left(\frac{a}{b}\right)^{-u} cos\ p(u'-u)du = \frac{l\frac{a}{b}\left\{-\left(\frac{a}{b}\right)^{-u'} + cos\ pu'\right\} - p\ sin\ pu'}{l^2\frac{a}{b} + p^2}$$

Voeren wij deze waarden in in uitdrukking (33), dan neemt zij den volgenden vorm aan:

$$\frac{1}{l^2\frac{a}{b}+p^2}\int_0^{t_1}\left[(a'_1-b'_1)\,l\frac{a}{b}-\left\{a'_1\left(\frac{a}{b}\right)^{-u'}-b'_1\left(\frac{a}{b}\right)^{u'}\right\}l\frac{a}{p}\cos pu'-\right.$$

$$\left.-\left\{a'_1\left(\frac{a}{b}\right)^{-u'}-b'_1\left(\frac{a}{b}\right)^{u'}\right\}p\sin pu'\right]du'$$

Bij integratie van deze vergelijking krijgen wij

$$\frac{1}{l^2\frac{a}{b}+p^2}\left[(a'_1-b'_1)\,l\frac{a}{b}\,t_1-(a'_1-b'_1)\,l\frac{a}{b}\,p-(a'_1+b'_1)\,l^2\frac{a}{b}+\right.$$

$$\left.+(a'_1+b'_1)\,l^2\frac{a}{b}(\sin pt_1+\cos pt_1)+(a'_1-b'_1)\,p\,l\frac{a}{b}(\sin pt_1-\cos pt_1)\right],$$

Het feit, dat de termen met $\sin pt_1$ en $\cos pt_1$ voorkomen, bewijst dat de verdeeling afhankelijk is van t_1. Dit was trouwens te verwachten, vooral daar wij bij de substitutie, door als een van de nieuwe variabelen $\alpha f'_n-\beta f'_1$ te kiezen de voorwaarde hebben ingevoerd, dat f'_1 en f'_n niet veel verschillen. Nemen wij echter t_1 groot, dan zal de term $(a'_1-b'_1)\,l\frac{a}{b}\,t_1$ overwegenden invloed hebben. Nemen wij nu p niet absoluut constant, maar beschouwen wij een spectraalgebied van eenige, hoewel zeer kleine, uitgebreidheid dan zullen de termen met $\sin pt_1$ en $\cos pt_1$ van teeken wisselen en gemiddeld 0 opleveren.

Is t_1 groot genoeg, dan wordt het beloop van de functie hoofdzakelijk beheerscht door den factor $\frac{1}{l^2\frac{a}{b}+p^2}$. Deze uitdrukking vertoont geen bepaald maximum, maar neemt van een maximale waarde bij $p=o$ (d. w. z. oneindig groote golflengte) geleidelijk af tot 0. Zij komt dus volstrekt niet overeen met de verdeeling van zwarte straling. Wij blijken wel de oneindig kleine maar niet de oneindig groote golflengten uitgesloten te hebben.

Ik deel deze herleidingen dan ook alleen mede 1e om aan te toonen, dat door een vergelijking als (8) of (8a) inderdaad de verdeeling der energie over de verschillende trillingstijden bepaald is, en om een methode aan te geven om een dergelijke vergelijking te analyseeren; 2e om er op te wijzen dat vergelijking (8a) den aard van zwarte straling niet weergeeft.

Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes biedt aan Mededeeling N°. 80 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: Dr. L. H. Siertsema, *„Metingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk. II. Metingen met chloormethyl.*

I. In eene vorige mededeeling, N°. 57 [1]), is een toestel beschreven om de magnetische draaiing in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk te meten, en zijn ook enkele uitkomsten met CH_3Cl vermeld. Verdere metingen met dezen toestel hebben aanvankelijk niet aan de verwachtingen beantwoord, zoodat het noodig bleek belangrijke wijzigingen aan te brengen.

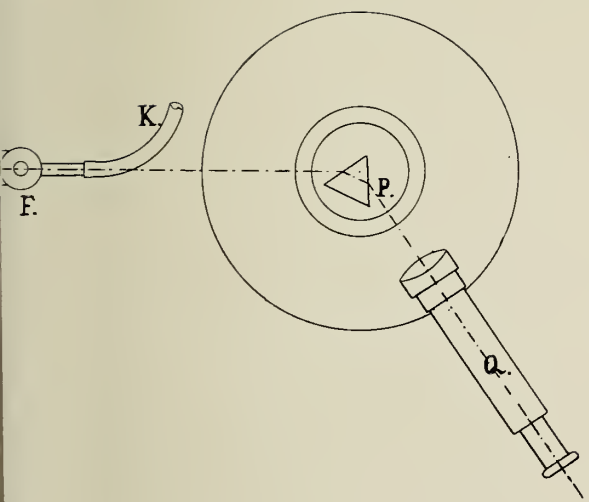
Vooreerst bleek het moeilijk den toestel voldoende tegen warmtetoevoer te isoleeren. Wel was hij ingepakt in watten, maar toch bleek het dat een volkomen rustige vloeistof, geheel vrij van opstijgende bellen, niet gemakkelijk te verkrijgen was.

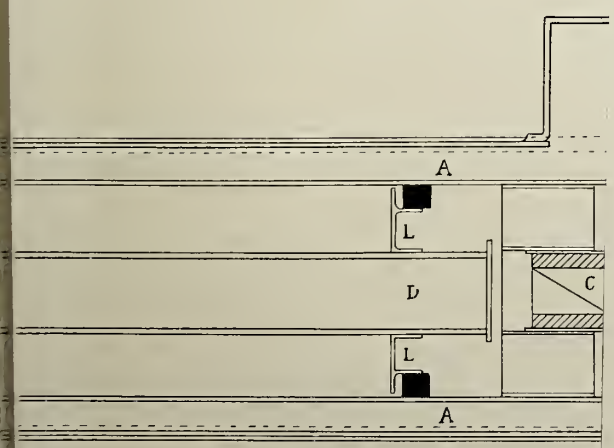
Dan waren de vele glasplaten (6 stuks) tusschen de nicols wegens hunne depolariseerende werking zeer hinderlijk. Vooral na vulling van den toestel schijnen in de platen, die met de koude vloeistof in aanraking zijn, spanningen te ontstaan, die de instellingen dikwijls geheel onmogelijk maken.

Er is getracht dit laatste gebrek op te heffen door de nicols *in* de koude vloeistof te brengen, in de buis *D* van de afbeelding in de vorige mededeeling. De nicols lagen dan los in deze buis, en waren door een geelkoperen draad, die buiten langs de buis liep, met elkaar verbonden. Een der nicols was draaibaar in eene bus, en kon vóór het sluiten van den toestel onder een bepaalden hoek worden ingesteld. De draaiing bij verschillende golflengten kon dan worden gevonden door meting van de stroomsterkte, noodig om den zwarten band in het spectrum op die golflengte te brengen. Met den aldus ingerichten toestel konden wel enkele instellingen worden gedaan, maar na korten tijd bleken telkens de nicols ondoorzichtig te zijn geworden, doordat de canadabalsemlaag of oploste, of ten minste bladerig werd. Nicols met lijnolielaag in plaats van canadabalsem hielden het wel langer uit, en de laag schijnt niet zoo licht op te lossen, maar op den duur worden ook deze ondoorzichtig, misschien wel ten gevolge van onregelmatige vormveranderingen van het kalkspaat bij de snelle en hevige afkoeling door de koude vloeistof.

2. Daarop is een nieuw toestel geconstrueerd, waarbij ook aan het eerstgenoemde bezwaar werd tegemoet gekomen, en waarmede eenige

[1]) Versl. K. Ak. van Wet. Mei 1900.





10

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 80 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden: Dr. L. H. SIERTSEMA, *„Metingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk. II. Metingen met chloormethyl.*

I. In eene vorige mededeeling, N°. 57 [1]), is een toestel beschreven om de magnetische draaiing in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk te meten, en zijn ook enkele uitkomsten met CH_3Cl vermeld. Verdere metingen met dezen toestel hebben aanvankelijk niet aan de verwachtingen beantwoord, zoodat het noodig bleek belangrijke wijzigingen aan te brengen.

Vooreerst bleek het moeilijk den toestel voldoende tegen warmtetoevoer te isoleeren. Wel was hij ingepakt in watten, maar toch bleek het dat een volkomen rustige vloeistof, geheel vrij van opstijgende bellen, niet gemakkelijk te verkrijgen was.

Dan waren de vele glasplaten (6 stuks) tusschen de nicols wegens hunne depolariseerende werking zeer hinderlijk. Vooral na vulling van den toestel schijnen in de platen, die met de koude vloeistof in aanraking zijn, spanningen te ontstaan, die de instellingen dikwijls geheel onmogelijk maken.

Er is getracht dit laatste gebrek op te heffen door de nicols *in* de koude vloeistof te brengen, in de buis *D* van de afbeelding in de vorige mededeeling. De nicols lagen dan los in deze buis, en waren door een geelkoperen draad, die buiten langs de buis liep, met elkaar verbonden. Een der nicols was draaibaar in eene buis, en kon vóór het sluiten van den toestel onder een bepaalden hoek worden ingesteld. De draaiing bij verschillende golflengten kon dan worden gevonden door meting van de stroomsterkte, noodig om den zwarten band in het spectrum op die golflengte te brengen. Met den aldus ingerichten toestel konden wel enkele instellingen worden gedaan, maar na korten tijd bleken telkens de nicols ondoorzichtig te zijn geworden, doordat de canadabalsemlaag of oploste, of ten minste bladerig werd. Nicols met lijnolielaag in plaats van canadabalsem hielden het wel langer uit, en de laag schijnt niet zoo licht op te lossen, maar op den duur worden ook deze ondoorzichtig, misschien wel ten gevolge van onregelmatige vormveranderingen van het kalkspaat bij de snelle en hevige afkoeling door de koude vloeistof.

2. Daarop is een nieuw toestel geconstrueerd, waarbij ook aan het eerstgenoemde bezwaar werd tegemoet gekomen, en waarmede eenige

[1]) Versl. K. Ak. van Wet. Mei 1900.

Fig 2.

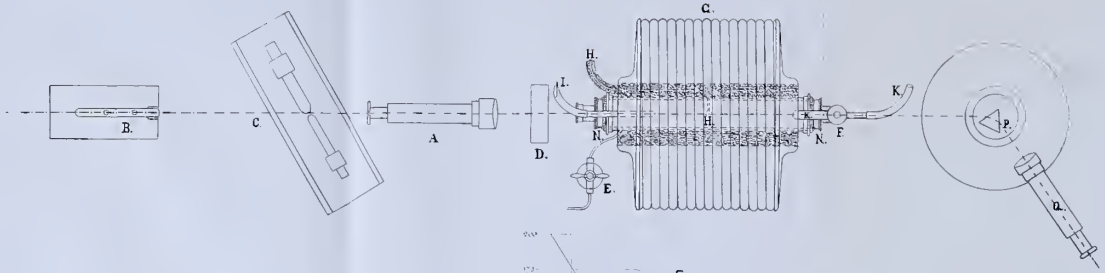
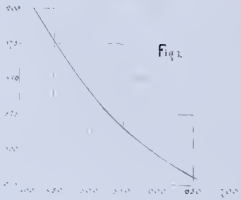


Fig 3.



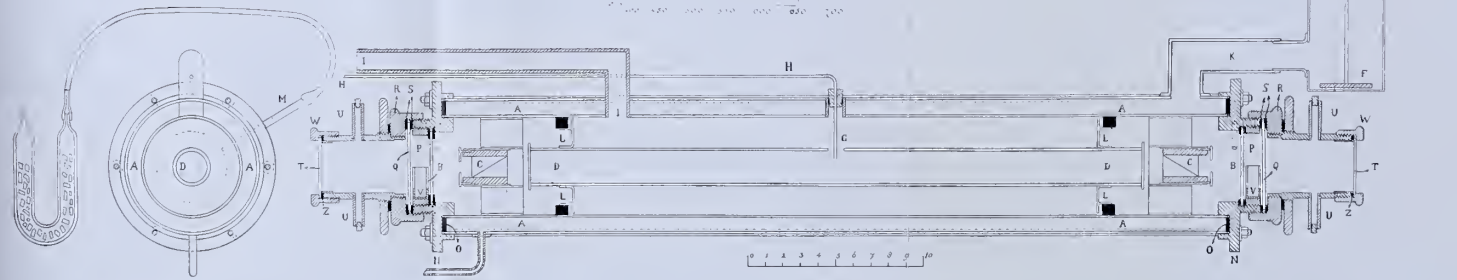


Fig 1.

bevredigende metingen van de magnetische draaiingsdispersie in vloeibaar CH_3Cl zijn uitgevoerd.

In dezen toestel, die is afgebeeld in fig. 1 bevinden zich de proefbuis D en de nicols C binnen in een geelkoperen mantel A met dubbele wanden, waarin zich vloeibaar CH_3Cl bevindt, en die tegen de warmtestraling der klos door eene laag wol wordt beschermd. De ruimte binnen den mantel wordt aan beide kanten afgesloten door de ebonieten doppen N van den vorigen toestel, met de caoutchoukringen O als pakking en 6 trekstangen. In deze doppen zijn de glasplaten B bevestigd met de schroefringen P, en dun caoutchoukblad als pakking. De overige daaraan verbonden moeren en ringen zijn onveranderd gebleven.

De circulatie van vloeibaar CH_3Cl voor den mantel geschiedt van uit het kryogeen laboratorium, alwaar kan worden aangesloten aan het CH_3Cl-reservoir met perspomp [1]). De toevoer van de vloeistof geschiedt door een hoogedrukkraan E, fig. 2, terwijl de ontwijkende damp door de buizen KK weer naar het kryogeen laboratorium terugstroomt. Door een drijver F kan steeds worden nagegaan of de mantel gevuld is.

De proefbuis D bestaat uit een glazen buis van 35 cM., gesloten door twee glasplaten van 1 mM. dik, die er met vischlijm op zijn bevestigd, en met eene opening G in het midden. De nicols C zijn aan beide zijden daarvan draaibaar in veerende geelkoperen ringen opgesteld. Er bevindt zich dan weliswaar glas tusschen de nicols, en de nadeelige invloed daarvan is bij de metingen ook wel merkbaar, echter niet in die mate dat er geene instellingen kunnen worden verkregen.

De vulling geschiedt door een staalcapillair H, die door een caoutchoukstop in eene opening in den mantel gaat, en in de proefbuis uitmondt.

Het choormethyl dat voor deze vulling moet dienen, is verkregen door het CH_3Cl uit den handel nadat het eenmaal overgedestilleerd is, nog eens door een droogbuis over te destilleeren in een spiraal, die zich bevindt in een reservoir met vloeibaar CH_3Cl onder atmosferischen druk, afkomstig uit dezelfde leidingen die ook voor het CH_3Cl in den boven beschreven mantel dienen. Door de staalcapillair H, die aan dezen spiraal is verbonden, stroomt dan in de proefbuis vloeibaar CH_3Cl onder atmosferischen druk, dus van dezelfde temperatuur als die van den mantel en de daarbinnen besloten ruimte. De buis II waaraan een caoutchoukslang is ver-

[1]) Zie Comm. N°. 14, Versl. Kon. Ak. van Wet. Dec. 1894.

bonden, dient tot afvoer van den binnen den mantel gevormden damp. Deze inrichting heeft zeer goed voldaan, de vloeistof in de proefbuis is volkomen rustig en vrij van dampbellen. Aanvankelijk vormde de ruimte waarin de nicols zich bevinden, een geheel met die om de proefbuis, en waren de nicols dus ook in een atmosfeer van chloormethyldamp geplaatst. Dit had ten gevolge, dat er nog steeds damp op de nicols condenseerde, en nauwkeurige instellingen onmogelijk werden. Om dit te verbeteren zijn de ruimten om de nicols van die om de proefbuis afgesloten door de geelkoperen ringen L die met lak op de proefbuis zijn bevestigd, en door caoutchouk-ringen tegen den mantel afsluiten. Daar bij de lage temperatuur eene belangrijke drukverlaging in de niet afgesloten nicolruimten te verwachten is, zijn de doppen N doorboord door de koperen buisjes M, die verbonden zijn aan U-buisjes met nauwe openingen, die met stukjes NaOH gevuld zijn,

De nicols zijn vóór het sluiten van den toestel op een bepaalden hoek ingesteld, door aan een er van eene lange omgebogen koperdraad te bevestigen, waarvan het einde zich over eene graadverdeeling kon bewegen. Deze instelling is niet nauwkeurig, en bij de berekening der uitkomsten is dan ook van dezen hoek geen gebruik gemaakt, maar zijn de draaiingen vergeleken met die in water.

De draaiing bij verschillende golflengten wordt hier wederom verkregen door verandering van de stroomsterkte, waardoor men de zwarte band het geheele spectrum kan doen doorloopen.

Het optische en magnetische gedeelte komt nagenoeg overeen met dat van de vorige mededeeling, alleen is voor de stroommeting hier weer gebruik gemaakt van den galvanometer van D'Arsonval met shunt (zie Comm. Suppl. 1 p. 25, Arch. Néerl. (2) 2 p. 305). Door vergelijking met een Weston-millivoltmeter is geconstateerd dat de gevoeligheid van den galvanometer constant is binnen de grenzen die hier aan de nauwkeurigheid moesten worden gesteld.

Een totaal overzicht van de gebezigde toestellen geeft fig. 2. Hierin stellen voor: C een elektrische booglamp, B de kwikbooglamp van Arons-Lummer, A een collimator, D een waterbak, P een prisma en Q een kijker op een cirkel van Meyersteyn. Verder is G de draadklos met den chloor-methyltoestel, E de kraan, waarmede de toevoer van vloeibaar CH_3Cl voor den mantel wordt geregeld.

De inrichtingen voor stroomregeling en meting, met weerstanden en schakelaars, zijn gelijk aan die bij het onderzoek over de magnetische draaiing in gassen. [1])

---

[1]) Comm. Leiden Suppl. 1 p. 25; Arch. Néerl. (2) 2 p. 315.

3. Bij de metingen met CH_3Cl, waarvan de resultaten hieronder worden medegedeeld waren de nicols ingesteld onder een hoek van 11° van af den gekruisten stand. De zwarte band in het spectrum bewoog zich dan van het eene naar het andere eind van het spectrum bij verandering van de stroomsterkte van 20 tot 60 amp. De waarnemingen zijn geschied met electrisch booglicht; de calibratie van het spectrum is verkregen gedurende de metingen door instellingen op de helderste kwiklijnen, terwijl de dispersiekromme van het prisma met zonlicht was bepaald. Bij elke stroomsterkte zijn een drietal instellingen op den zwarten band gedaan, en uit de drie paren aflezingen van den galvanometer en den cirkel de gemiddelden genomen. In tabel 2 zijn opgenomen de daaruit afgeleide galvanometeruitslagen a met de golflengten λ waarbij de zwarte band zich in het spectrum vertoont.

Daarop is op een volgenden dag de proefbuis gevuld met water, en de toestel overigens geheel onveranderd weer opgesteld. De zwarte band werd toen weder zichtbaar bij stroomsterkten die weinig van de boven gebruikten afweken, waaruit reeds direct viel af te leiden dat de draaiings-constanten van vloeibaar CH_3Cl weinig verschillen van die van water. Gevonden zijn toen de cijfers van tabel I, waarin a en λ dezelfde beteekenis hebben als boven, en r de draaiingsconstanten in water voorstellen. Deze laatste zijn ontleend aan mijne metingen van mededeeling N°. 73 [1]), en daaruit is ar berekend, welke grootheid voor alle waarden van r even groot moet zijn, daar zij gelijk is aan den draaiingshoek gedeeld door het magnetisch potentiaalverschil aan de einden der proefbuis, en door den reductiefactor van den galvanometer met shunt.

TABEL 1.

a	λ	r	ar
235	588	0.01307	3.071
190	534	1612	3.062
208.5	554	1487	3.100
		gem.	3.078

De gemiddelde waarden van ar, zijnde 3.078, heeft nu weer ge-

[1]) Arch. Néerl. (2) 6 p. 825 (1901).

diend om uit de daar waargenomen α de draaiingsconstanten ϱ van het chloormethyl te berekenen. Deze waarden van ϱ zijn in eene kromme uitgezet, waaruit is afgeleid $\varrho_D = 0'.01372$, en waarmede ten slotte ϱ de getallen ϱ/ϱ_D zijn berekend, welke de dispersie der magnetische draaiing bepalen. In tabel 2 zijn deze verschillende getallen vereenigd, terwijl de waarden van ϱ/ϱ_D bovendien graphisch zijn voorgesteld in fig. 3.

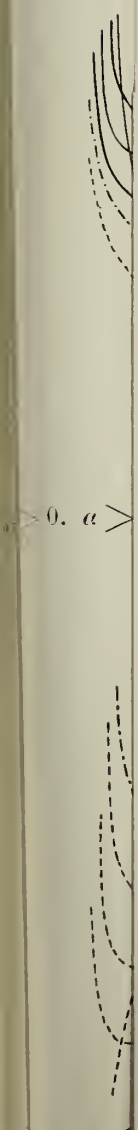
TABEL 2.

α	λ	ϱ	ϱ/ϱ_D	α	λ	ϱ	ϱ/ϱ_D
112	420	0.02748	2.003	211.5	575	0.01455	1.061
116	431	2653	1 835	216	579	1425	1.039
124	446	2482	1 810	219.5	583	1402	1.022
130 5	458	2358	1.719		[589]	[1372]	1 000
165	510	1865	1 360	231	599	1332	0 971
166	512	1854	1.351	235.5	604	1307	0.953
176.5	527	1744	1.271	237	604	1299	0 947
184.5	536	1668	1.216	249.5	616	1234	0.899
189.5	543	1624	1.184	250	621	1231	0.898
196.5	554	1566	1.142	273	643	1127	0.822
196	555	1570	1.145	283	659	1089	0.794

Bij deze berekening is de draaiing in de glasplaten verwaarloosd. Dat dit geoorloofd is, leert eene eenvoudige berekening, waarbij in aanmerking moet worden genomen dat deze verwaarloozing zoowel bij de meting met CH_3Cl als bij die met water plaats vindt.

Als resultaat van dit onderzoek kan worden aangegeven dat de magnetische draaiingsconstante voor vloeibaar CH_3Cl onder atmosferischen druk voor Na-licht 0'.01372 bedraagt, en dat de draaiingsdispersie normaal is, weinig afwijkende van die bij gassen en bij water.

Het onderzoek zal met andere gassen worden voortgezet.


0. a
0. a

diend om uit de daar waargenomen α de draaiingsconstanten ϱ van het chloormethyl te berekenen. Deze waarden van ϱ zijn in eene kromme uitgezet, waaruit is afgeleid $\varrho_D = 0'.01372$, en waarmede ten slotte ϱ de getallen ϱ/ϱ_D zijn berekend, welke de dispersie der magnetische draaiing bepalen. In tabel 2 zijn deze verschillende getallen vereenigd, terwijl de waarden van ϱ/ϱ_D bovendien graphisch zijn voorgesteld in fig. 3.

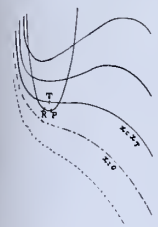
TABEL 2.

α	λ	ϱ	ϱ/ϱ_D	α	λ	ϱ	ϱ/ϱ_D
112	420	0.02748	2.003	211.5	575	0.01455	1.061
116	431	2653	1 835	216	579	1425	1.039
124	446	2482	1 810	219.5	583	1402	1.022
130 5	458	2358	1 719		[589]	[1372]	1 000
165	510	1865	1 360	231	599	1332	0 971
166	512	1854	1.351	235 5	604	1307	0.953
176.5	527	1744	1.271	237	604	1299	0 947
184.5	536	1668	1.216	249.5	616	1234	0.899
189.5	543	1624	1.184	250	621	1231	0.898
196.5	554	1566	1.142	273	643	1127	0.822
196	555	1570	1.145	283	659	1089	0.794

Bij deze berekening is de draaiing in de glasplaten verwaarloosd. Dat dit geoorloofd is, leert eene eenvoudige berekening, waarbij in aanmerking moet worden genomen dat deze verwaarloozing zoowel bij de meting met CH_3Cl als bij die met water plaats vindt.

Als resultaat van dit onderzoek kan worden aangegeven dat de magnetische draaiingsconstante voor vloeibaar CH_3Cl onder atmosferischen druk voor Na-licht 0'.01372 bedraagt, en dat de draaiingsdispersie normaal is, weinig afwijkende van die bij gassen en bij water.

Het onderzoek zal met andere gassen worden voortgezet.



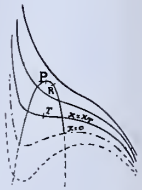
$m_{01} > 0,\ a > 0,\ RT^2_t k_{11}\, a < m^2_{01},\ T > T_t.$
Fig. 1.

$m_{01} > 0,\ a > 0,\ RT^2_t k_{11}\, a < m^2_{01},\ T < T_t.$
Fig. 2.

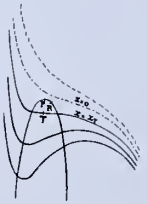
$m_{01} > 0,\ a < 0,\ RT^2_t k_{11}\, a < m^2_{01},\ T > T_t.$
Fig. 3.

$m_{01} > 0,\ a < 0,\ RT^2_t k_{11}\, a < m^2_{01},\ T < T_t.$
Fig. 4.

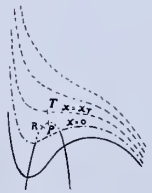
$m_{01} > 0,\ a < 0,\ RT^2_t k_{11}\, a > m^2_{01},\ T > T_t.$
Fig. 5.



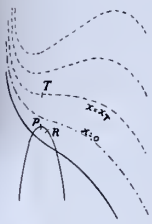
$m_{01} > 0,\ a < 0,\ RT^2_t k_{11}\, a > m^2_{01},\ T < T_t.$
Fig. 6.



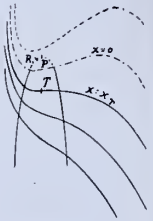
$m_{01} < 0,\ a > 0,\ RT^2_t k_{11}\, a < m^2_{01},\ T > T_t.$
Fig. 7.



$m_{01} < 0,\ a > 0,\ RT^2_t k_{11}\, a < m^2_{01},\ T < T_t.$
Fig. 8.

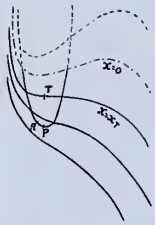


$m_{01} < 0,\ a < 0,\ RT^2_t k_{11}\, a < m^2_{01},\ T > T_t.$
Fig. 9.



$m_{01} < 0,\ a < 0,\ RT^2_t k_{11}\, a > m^2_{01},\ T < T_t.$
Fig. 10.

$m_{01} < 0,\ a < 0,\ RT^2_t k_{11}\, a > m^2_{01},\ T > T_t.$
Fig. 11.



$m_{01} < 0,\ a < 0,\ RT^2_t k_{11}\, a > m^2_{01},\ T < T_t.$
Fig. 12.

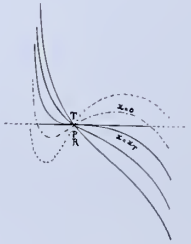


Fig. 13.

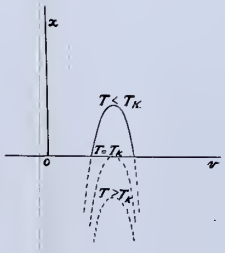


Fig. 14.

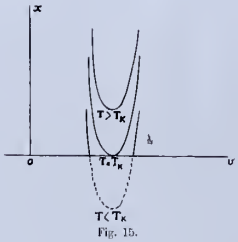


Fig. 15.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. n°. 81 uit het Natuurk. Laboratorium te Leiden: Dr. J. E. VERSCHAFFELT, *„Bijdrage tot de kennis van het ψ-vlak van* VAN DER WAALS. *VII. De toestandsvergelijking en het ψ-vlak in de onmiddellijke nabijheid van den kritischen toestand voor binaire mengsels met eene kleine hoeveelheid van een der bestanddeelen."*

Inleiding.

In Mededeeling n°. 65 van het Natuurkundig Laboratorium te Leiden [1]) heb ik de eerste uitkomsten medegedeeld van eene bewerking van mijne proeven over mengsels van CO_2 en H_2 [2]), op dezelfde wijze als die van KUENEN over mengsels van CO_2 en CH_3Cl [3]) door KAMERLINGH ONNES [4]) — later samen met REINGANUM [5]) — werden behandeld. Zij bevestigen de opvatting van KAMERLINGH ONNES dat de isothermen van mengsels van normale stoffen door middel van de wet der overeenkomstige toestanden kunnen worden ontleend aan de algemeene empirische gereduceerde toestandsvergelijking, voor welke door hem in Mededeelingen 71 [6]) en 74 [7]) de in Med. 59*a* aangekondigde reeksontwikkeling werd gegeven. In die empirische gereduceerde toestandsvergelijking:

$$\mathfrak{p} = \frac{\mathfrak{A}}{\lambda\mathfrak{v}} + \frac{\mathfrak{B}}{\lambda^2\mathfrak{v}^2} + \ldots\ldots,$$

waarin $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$ enz. reeksen naar de machten van de gereduceerde absolute temperatuur $\mathfrak{t}$ voorstellen, met coëfficienten die evenals λ voor alle stoffen dezelfde zijn, heeft men daartoe te stellen:

$$\mathfrak{t} = \frac{T}{T_{xk}}, \qquad \mathfrak{p} = \frac{p}{p_{xk}}, \qquad \mathfrak{v} = \frac{v}{v_{xk}},$$

T_{xk}, p_{xk} en v_{xk} zijnde de kritische elementen van het mengsel met moleculaire mengverhouding x, indien dit ongesplitst bleef, terwijl $\lambda = \frac{p_{xk}\, v_{xk}}{T_{xk}}$.

Het moet dus in 't bijzonder ook mogelijk zijn, voor de kritische grootheden van een mengsel — dit zijn de elementen p_{xpl}, v_{xpl}, T_{xpl} van het plooipunt en p_{xr}, v_{xr} en T_{xr} van het kritische raakpunt — uitdrukkingen te vinden, waarin alleen voorkomen de coëfficienten der algemeene empirische gereduceerde toestandsvergelijking, en verder

[1]) Arch. Néerl., (2), 5, 644, 1900; Comm. phys. lab. Leiden, n°. 65.
[2]) Proefschrift, Leiden, 1899.
[3]) Proefschrift, Leiden, 1892.
[4]) Versl. Kon. Akad., 30 Juni 1900, p. 199; Comm. 59*a*.
[5]) Ibid. p. 213; Comm., n°. 59*b*.
[6]) Versl. Kon. Akad., Juni 1901; Comm., n°. 71.
[7]) Arch. Néerl., (2), 6, 874, 1901; Comm., n°. 74.

de voor het mengsel kenmerkende grootheden T_{xk}, p_{xk}, v_{xk}, of wel de coëfficienten der reeksontwikkelingen van deze grootheden naar machten van x. Wanneer het mengsels met kleine mengverhouding geldt kan men, afgezien van uitzonderingsgevallen, in eerste benadering volstaan met het invoeren van de coëfficienten

$$\alpha = \frac{1}{T_k}\frac{dT_{xk}}{dx} \text{ en } \beta = \frac{1}{p_k}\frac{dp_{xk}}{dx}.$$

Een eerste stap tot de verwezenlijking van dit denkbeeld van KAMERLINGH ONNES is reeds gedaan door KEESOM [1]), die uitgegaan is van de algemeene vergelijkingen waarmede VAN DER WAALS, in zijne Theorie moléculaire en volgende verhandelingen, de afhankelijkheid der kritische grootheden van de mengverhouding heeft uitgedrukt; hij heeft gezocht wat die vergelijkingen werden voor oneindig kleine x-waarden, en heeft daarin de genoemde coëfficienten α en β ingevoerd, benevens andere die uit de coëfficienten der algemeene empirische toestandsvergelijking afgeleid zouden kunnen worden. Ik heb nu getracht ditzelfde denkbeeld op eene wijze uit te werken, die zich meer onmiddellijk aansluit bij de behandeling van het ψ-vlak, door namelijk de coëfficienten der toestandsvergelijking en de vergelijking van het ψ-vlak naar de machten van x te ontwikkelen. Wegens de groote ingewikkeldheid, welke het meenemen der hoogere coëfficienten in de berekening medebrengt, heb ik mij tot de eerste machten van x bepaald. Op de door mij gevolgde wijze kunnen echter ook de coëfficienten der hoogere machten van x worden gevonden.

Daar ik mij tot toestanden in de nabijheid van den kritischen heb bepaald, kon ik in plaats van de empirische gereduceerde toestandsvergelijking van KAMERLINGH ONNES de meer eenvoudige gebruiken, in welke zij, binnen enge grenzen van temperatuur en volume, overgaat bij ontwikkeling der verschillende termen naar de machten der kleine grootheden $\mathfrak{v}-1$ en $\mathfrak{t}-1$. Op de wijze van VAN DER WAALS [2]) schrijf ik deze nieuwe vergelijking:

$$\mathfrak{p} = 1 + \frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{t}}(\mathfrak{t}-1) + \ldots\ldots + \frac{\partial^2 \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{v}\partial \mathfrak{t}}(\mathfrak{v}-1)(\mathfrak{t}-1) + \ldots \quad (1)$$

waarin de coëfficienten $\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{t}}$, $\frac{\partial^2 \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{v}\partial \mathfrak{t}}$ enz. uit die der bovengenoemde empirische gereduceerde toestandsvergelijking onmiddellijk af te leiden zijn.

1. *Het p, v, T diagram voor een enkelvoudige stof in de nabijheid van het kritisch punt.*

Ten einde het aantal der voortdurend terugkomende factoren verder

[1]) Versl. Kon. Akad., 30 Nov. 1901, p. 331; Comm., n°. 75.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem., 13, 694, 1894.

zooveel mogelijk te beperken, zal ik de toestandsvergelijking der zuivere stof niet in gereduceerden vorm schrijven, maar aldus

$$p = k_0 + k_1 (v - v_k) + k_2 (v - v_k)^2 + k_3 (v - v_k)^3 + \ldots = f(v) \quad . \quad . \quad (2)$$

waarin nu k_0, k_1, k_2 enz. nog temperatuurfunctiën zijn, die naar machten van $T - T_k$ ontwikkeld kunnen worden; zoo is b.v.:

$$k_0 = k_{00} + k_{01} (T - T_k) + k_{02} (T - T_k)^2 + \ldots \quad (2')$$

en het is gemakkelijk in te zien dat $k_{00} = p_k$ terwijl k_{10} en k_{20} nul zijn.

Men kan zich voorstellen in dit diagram de vergelijkingen te vinden van verschillende meetkundige plaatsen, zooals grenslijn, lijn der maximum- of minimumdrukken, lijn der buigpunten enz. Ik zal alleen de eerste zoeken, voornamelijk om op een eenvoudig geval de berekeningswijze toe te passen, die ik later zal gebruiken om druk, volume en samenstelling der coëxisteerende phasen bij mengsels te vinden.

Zijn v_2 en v_1 de moleculairvolumina van den damp en de vloeistof, die bij een temperatuur T onder den druk p_1 coëxisteeren, dan worden die drie onbekenden bepaald door de vergelijkingen.

$$p_1 = f(v_1). \qquad p_1 = f(v_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

en door het criterium van MAXWELL

$$p_1 (v_2 - v_1) = \int_{v_1}^{v_2} p \, dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

De twee onbekenden v_2 en v_1 zal ik echter vervangen door de twee oneindig kleine grootheden $\frac{1}{2}(v_2 + v_1) - v_k = \Phi$ en $\frac{1}{2}(v_2 - v_1) = \varphi$; Φ is dus de abscis van den diameter der grenslijn voor koorden evenwijdig aan de v-as, en φ is de halve koorde.

Verg. (4) geeft, na deeling door 2φ,

$$p_1 = k_0 + k_1 \Phi + k_2 (\Phi^2 + \tfrac{1}{3}\varphi^2) + k_3 \Phi (\Phi^2 + \varphi^2) + k_4 (\Phi^4 + 2\Phi^2\varphi^2 + \tfrac{1}{5}\varphi^4) + \ldots \quad (5)$$

waarbij ik volledigheidshalve nog niet op de orde van grootheid der verschillende termen let. Verder geeft de verg. (3) de eene maal voor v_1, vervolgens voor v_2 genomen en deze beide bij elkaar opgeteld

$$p_1 = k_0 + k_1 \Phi + k_2 (\Phi^2 + \varphi^2) + k_3 \Phi (\Phi^2 + 3\varphi^2) + k_4 (\Phi^4 + 6\Phi^2\varphi^2 + \varphi^4) + \ldots \quad (6)$$

en van elkaar afgetrokken, na deeling door 2φ,

$$0 = k_1 + 2k_2 \Phi + k_3 (3\Phi^2 + \varphi^2) + 4 k_4 \Phi (\Phi^2 + \varphi^2) + \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

terwijl uit (5) en (6) nog de volgende, in eerste benadering althans eenvoudiger vergelijking volgt:

$$0 = \tfrac{2}{3} k_2 + 2k_3 \Phi + 4k_4 \left(\Phi^2 + \tfrac{1}{5}\varphi^2 \right) + \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

De vergelijkingen (6), (7) en (8) bepalen nu de grootheden Φ, φ en $p_1 - p_k$; men vindt namelijk:

$$\varphi^2 = -\frac{k_{11}}{k_{30}}(T-T_k) - \ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

$$\Phi = -\frac{1}{k_{30}}\left(\frac{1}{3}k_{21} - \frac{2}{5}\frac{k_{11}k_{40}}{k_{30}}\right)(T-T_k) - {}^{1}) \ldots \quad (10)$$

$$p_1 - p_k = k_{01}(T-T_k) + \ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

Langs de grenslijn is $v = v_k + \Phi \pm \varphi$, zoodat we de vergelijking der grenslijn kunnen schrijven:

$$0 = (v-v_k)^2 - 2(v-v_k)\Phi + \Phi^2 - \varphi^2, \ldots\ldots \quad (12)$$

en in eerste benadering stelt dit eene parabool voor [2]).

2. *Het p, v, T diagram van een mengsel met kleine mengverhouding x, in de nabijheid van het kritisch punt van het ongesplitste mengsel.*

Uit de opvatting van welke wij uitgaan volgt onmiddellijk, dat wij het isothermennet van het mengsel verkrijgen door dat der zuivere stof een oneindig kleine evenwijdige verplaatsing te laten ondergaan, waardoor het kritisch punt (p_k, v_k) verschoven wordt naar het kritisch punt van het ongesplitste mengsel (p_{xk}, v_{xk}) en tegelijk evenwijdig met de coördinaten oneindig weinig uit te rekken, door de ordinaten $\frac{p_{xk}}{p_x}$ maal, de abscissen $\frac{v_{xk}}{v_k}$ maal grooter te maken. Bovendien zal een

---

[1]) Evenals v. d. Waals (Arch. Néerl. (1), 28, 171) uit de gereduceerde toestandsvergelijking $\mathfrak{p} = \frac{8\mathfrak{t}}{3\mathfrak{v}-1} - \frac{3e^{1-\mathfrak{t}}}{\mathfrak{v}^2}$ berekend heeft $\frac{1}{2}(\mathfrak{v}_2 - \mathfrak{v}_1) = 2\sqrt{2(1-\mathfrak{t})}$, heb ik uit dezelfde vergelijking, met behulp der *gereduceerde* formule (10), ook $\frac{1}{2}(\mathfrak{v}_2 + \mathfrak{v}_1)$ berekend en vind daarvoor de waarde:

$$\tfrac{1}{2}(\mathfrak{v}_2 + \mathfrak{v}_1) = 1 + 7{,}2(1-\mathfrak{t}),$$

waaruit, als ρ_1 en ρ_2 de vloeistof- en dampdichtheden zijn,

$$\tfrac{1}{2}(\rho_2 + \rho_1) = \rho_k[1 + 0{,}8(1-\mathfrak{t})]$$

Uit Amagat's gegevens voor koolzuur bereken ik

$$\Delta = \tfrac{1}{2}(\rho_2 + \rho_1) = 0{,}464 + 0{,}001181(T_k - T),$$

of gereduceerd $1 + 0{,}775(1-\mathfrak{t})$, en voor isopentaan (gegevens van S. Young)

$$\Delta = \rho_k[1 + 0{,}881(1-\mathfrak{t})].$$

Bovenstaande toestandsvergelijking stelt dus numerisch het verloop van den diameter goed voor.

[2]) Hetzelfde vraagstuk wat φ betreft heeft v. d. Waals (loc. cit.) op eenigszins andere wijze behandeld; zijne methode bepaalt ook alleen de φ nauwkeurig en de grenslijn is alleen in eerste benadering, uit zijne formules af te leiden.

isotherme, die in het eerste net bij de temperatuur T behoort, na verschuiving en vervorming behooren bij de temperatuur $\frac{T_{xk}}{T_k} T$.

Wij schrijven weder:

$$p = l_0 + l_1 (v - v_{xk}) + l_2 (v - v_{xk})^2 + l_3 (v - v_{xk})^3 + \quad . \quad . \quad (13)$$

waarin l_0, l_1, l_2 enz. nogmaals temperatuurfunctiën zijn, zooals

$$l_0 = l_{00} + l_{01} (T - T_{xk}) + l_{02} (T - T_{xk})^2 + \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13')$$

Volgens de afleiding uit de gereduceerde toestandsvergelijking met behulp van T_{xk}, p_{xk}, v_{xk}, zijn de coëfficienten l_{00}, l_{01} . . . . l_{10}, l_{11} enz. nog functiën van x. Stellende:

$$\begin{aligned} T_{xk} &= T_k (1 + \alpha x + \alpha' x^2 + \ldots .) \\ p_{xk} &= p_k (1 + \beta x + \beta' x^2 + \ldots .) \\ v_{xk} &= v_k (1 + \gamma x + \gamma' x^2 + \ldots .) \end{aligned} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

waarbij

$$\gamma = \alpha - \beta, \quad \gamma' = \alpha' - \beta' - \alpha\beta + \beta^2 \text{ enz.}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14')$$

vindt men

$l_{00} = p_k[1 + \beta x + \ldots]$, $l_{01} = k_{01}[1 - (\alpha - \beta)x + \ldots]$, $l_{02} = k_{02}[1 - (2\alpha - \beta)x + \ldots]$, ...
$l_{10} = 0$, $l_{11} = k_{11}[1 - 2(\alpha - \beta)x + \ldots]$, $l_{12} = k_{12}[1 - (3\alpha - 2\beta)x + \ldots]$, ...
$l_{20} = 0$, $l_{21} = k_{21}[1 - 3(\alpha - \beta)x + \ldots]$, ...
$l_{30} = k_{30}[1 - (3\alpha - 4\beta)x + \ldots .]$, ...
$l_{40} = k_{40}[1 - (4\alpha - 5\beta)x + \ldots .]$, ... ; . . . . . (15)

hiermede zijn alle coëfficienten l uitgedrukt in coëfficienten k alsmede in de α's en β's van KAMERLINGH ONNES.

Uit de waarden van T_{xk}, p_{xk}, v_{xk}, bij mengsels van CO_2 met kleine hoeveelheden H_2, voor $x = 0$, $x = 0{,}05$ en $x = 0{,}1$, [1]) bereken ik:

$$\begin{aligned} T_{xk} &= T_k (1 - 1{,}17\, x + 1{,}58\, x^2) \\ p_{xk} &= p_k (1 - 1{,}62\, x + 2{,}45\, x^2) \\ v_{xk} &= v_k (1 + 0{,}62\, x - 0{,}95\, x^2), \text{ [2])} \end{aligned} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

terwijl uit (14') zou volgen:

$$v_{xk} = v_k (1 + 0{,}45\, x + 0{,}08\, x^2).$$

Hoewel nu de overeenkomst tusschen de twee uitdrukkingen voor v_{xk} niet bepaald bevredigend is, wijst dit nog geenszins op de ongeldigheid van de wet der overeenkomstige toestanden; het kan heel goed een gevolg zijn van de onzekerheid der kritische elementen van de ongesplitste mengsels, voornamelijk van de v_{xk}'s. Uit de tweede formule voor v_{xk} vind ik trouwens:

voor $x = 0{,}05$ $v_{xk} = 0{,}00432$ en voor $x = 0{,}1$ $v_{xk} = 0{,}00441$,

en deze waarden wijken van de rechtstreeksch bepaalde (0,00434 en

---

[1]) Comm., n°. 65.

[2]) Zie ook KEESOM, *loc. cit.*, p. 12.

0,00444) niet meer af dan de fout, die bij deze bepalingen gemaakt kan worden, groot is. Intusschen, waar de wet der overeenkomstige toestanden bij zuivere stoffen niet volmaakt geldig is, zal dat bij mengels ook wel niet het geval wezen.

3. *Het p, v, x diagram voor mengsels met kleine mengverhouding x, bij een temperatuur die weinig verschilt van T_k.*

We beschouwen nu verschillende mengsels bij eenzelfde temperatuur T; het isothermennet in het p, v, x diagram, bij die temperatuur, wordt voorgesteld door de toestandsvergelijking (13), waarin nu evenwel T als standvastig en x als veranderlijk moet worden beschouwd. Ik zal die vergelijking echter in een anderen, meer geschikten vorm brengen.

Onder alle mengsels is er een waarvoor T de kritische temperatuur zou wezen, indien dit mengsel ongesplitst bleef; de mengverhouding x_{Tk} van dat mengsel, alsook de kritische elementen p_{Tk} en v_{Tk}, worden bepaald door verg. (14). (In die verg. heeft men namelijk te stellen $T_{xk} = T$, $x = x_{Tk}$, $p_{xk} = p_{Tk}$ en $v_{xk} = v_{Tk}$).

In eerste benadering vindt men aldus:

$$x_{Tk} = \frac{T - T_k}{\alpha T_k}, \quad p_{Tk} = p_k + \frac{p_k \beta}{\alpha T_k}(T - T_k), \quad v_{Tk} = v_k + \frac{v_k(\alpha - \beta)}{\alpha T_k}(T - T_k). \quad (17)$$

Men ziet dat de waarde x_{Tk}, in eerste benadering, positief of negatief is naar gelang $T - T_k$ en α hetzelfde teeken of tegengestelde teekens hebben, d. w. z.

	$\alpha > 0$	$\alpha < 0$
$T > T_k$	$x_{Tk} > 0$; fig. 1 en 7	$x_{Tk} < 0$; fig. 3, 5, 9 en 11
$T < T_k$	$x_{Tk} < 0$; fig. 2 en 8	$x_{Tk} > 0$; fig. 4, 6, 10 en 12

Hoewel uit een physisch oogpunt x slechts positieve waarden kan aannemen, is zelfs bij deze beschouwingen het geval $x_{Tk} < 0$ niet onmogelijk; het punt p_{Tk}, v_{Tk} heeft immers geen andere beteekenis dan een mathematische.

In 't algemeen kan verg. (13) nu gebracht worden in den vorm:

$$p = m_0 + m_1 (v - v_{Tk}) + m_2 (v - v_{Tk})^2 + m_3 (v - v_{Tk})^3 + \ldots, \quad . \quad (18)$$

waarin m_0, m_1 enz. functiën zijn van x, die naar machten van $x - x_{Tk}$ ontwikkeld kunnen worden; b. v.

$$m_0 = m_{00} + m_{01} (x - x_{Tk}) + m_{02} (x - x_{Tk})^2 + \ldots \quad . \quad . \quad (18')$$

De coëfficienten m bevatten nu nog de temperatuur, die hier als standvastig wordt beschouwd; men ziet gemakkelijk in dat $m_{00} = p_{Tk}$,

terwijl m_{10} en $m_{20} = 0$. Door identificatie van (18) met (13) kunnen alle m's uitgedrukt worden in de k's, en de α's en β's van KAMERLINGH ONNES; men vindt namelijk:

$$m_{n0} = k_{n0} - \frac{k_{n0}}{T_k \alpha}[n\alpha - (n+1)\beta](T - T_k) + \ldots .$$

$m_{n1} = -k_{n0}[n\alpha - (n+1)\beta] - k_{n1} T_k \alpha - (n+1) k_{(n+1)0}(\alpha - \beta) v_k + \ldots$. enz. (19)

zoodat in eerste benadering:

$$m_{30} = k_{30}, \quad m_{40} = k_{40} \ldots .$$

$m_{01} = p_k \beta - k_{01} T_k \alpha$. $m_{11} = -k_{11} T_k \alpha$. $m_{21} = -k_{21} T_k \alpha - 3 k_{30} v_k (\alpha - \beta)$, enz. (19')

Door HARTMAN [1]) werd eene schematische voorstelling van het p, v, x diagram gegeven. Deze voorstelling herinnert volkomen aan een p, v, T diagram; die gelijkenis is evenwel niet noodzakelijk. Uit het karakter van het p, v, T diagram volgt onmiddellijk dat k_{01} positief is, terwijl k_{11} en k_{30} negatief zijn; in het p, v, x diagram is m_{30} wel negatief, maar m_{01} en m_{11} kunnen, volgens (19), positief of negatief zijn. De enkele omstandigheid $m_{01} < 0$ heeft nu weliswaar geen invloed op de algemeene gedaante van het diagram; zij drukt uit dat de isothermen der mengsels beneden die der zuivere stof liggen, zooals het geval is aan de bovenste grens ($x = 1$) van HARTMAN's voorstelling [2]). Maar, terwijl in het p, v, T diagram de isothermen met maximum- en minimumdruk onder de kritische verloopen, kan het tegenovergestelde het geval zijn in het p, v, x diagram, namelijk wanneer m_{01} en m_{11} hetzelfde teeken hebben. De vier gevallen die zich nu kunnen voordoen, afgezien van zeer bijzondere waarden der coëfficienten, vindt men in de volgende tabel:

	$m_{01} > 0$ of $\frac{\beta}{\alpha} > \frac{T_k}{p_k} k_{01}$	$m_{01} < 0$ of $\frac{\beta}{\alpha} < \frac{T_k}{p_k} k_{01}$
$m_{11} > 0$ of $\alpha > 0$	fig. 1 en 2 [3])	fig. 7 en 8
$m_{11} < 0$ of $\alpha < 0$	fig. 3, 4, 5 en 6	fig. 9, 10, 11 en 12.

Het schematische diagram van HARTMAN stelt voor, aan de onderste grens het geval $m_{01} > 0$ en $m_{11} < 0$, aan de bovenste grens $m_{01} < 0$ en $m_{11} > 0$. De omstandigheid $\alpha > 0$ zal zich in 't algemeen voordoen wanneer het bijmengsel minder vluchtig is dan de zuivere

[1]) Proefschrift, Leiden 1899, p. 6; Journ. of Phys. Chem., 5, 425, 1901.

[2]) Uit een mathematisch oogpunt kan men zich het p, v, x diagram buiten de grenzen $x = 0$ en $x = 1$ voortgezet denken. Het is ook van zelf sprekend dat x zeer weinig verschillend van 1 dezelfde beteekenis heeft als x oneindig klein, en $x > 1$ dezelfde als $x < 0$.

[3]) In deze en volgende figuren is alles wat in het gebied van negatieve x valt gestippeld; de isotherme $x = 0$ is als punt-stippellijn voorgesteld.

stof; dit is b. v. het geval wanneer CH_3Cl aan CO_2 wordt toegevoegd [1]). Daarentegen zal de omstandigheid $\alpha < 0$ in 't algemeen waargenomen worden wanneer het bijmengsel het vluchtigste is, wanneer b. v. H_2 aan CO_2 (zie formules 16), of CO_2 aan CH_3Cl [2]) wordt toegevoegd.

Een op waarnemingen gegrond p, v, x diagram is, voor zoover ik weet, nog niet gepubliceerd. Een dergelijk diagram, dat ik met behulp van mijne metingen omtrent mengsels van CO_2 en H_2 heb geteekend, gelijkt volkomen op een p, v, T diagram (schema van HARTMAN), zoodat in de buurt van zuiver CO_2 $m_{01} > 0$ en $m_{11} < 0$ moet zijn; werkelijk is volgens formule (16) α negatief, terwijl ik met $k_{01} = 1{,}61$ (zie KEESOM *loc. cit.*, p. 14) bereken $m_{01} = 454$, dus positief. Voor CO_2 met kleine bijmengselen CH_3Cl is [3]) $\alpha = 0{,}378$ en $\beta = 0{,}088$, waarnit $m_{01} < 0$ en $m_{11} > 0$; en voor CH_3Cl met kleine bijmengselen CO_2, $\alpha = -\ 0{,}221$ en $\beta = 0{,}281$ zoodat $m_{01} > 0$ en $m_{11} < 0$. Bij temperaturen gelegen tusschen de kritische temperaturen der twee zuivere stoffen, zal dus het p, v, x diagram voor mengsels van CO_2 en CH_3Cl waarschijnlijk beantwoorden aan HARTMAN's schematische voorstelling.

Terwijl in het p, v, T diagram twee naburige isothermen (T, $T + dT$) elkander nooit snijden (de $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ is immers nooit nul), kan zulks in het p, v, x diagram voor twee naburige mengsels (x en $x + dx$) wel het geval wezen. Ligt dit snijpunt op eindigen afstand van het punt p_{Tk}, v_{Tk}, dan valt het buiten onze beschouwing; maar ligt het oneindig dicht bij dit punt, dan valt het er praktisch mede samen; dan moet $m_{01} = 0$ zijn en alle isothermen in de buurt van $x = 0$ gaan door het punt p_{Tk}, v_{Tk}. Dit geval wordt voorgesteld door fig. 13, waarin ik bovendien heb ondersteld $\alpha < 0$ en $T < T_k$.

4. *Het ψ-vlak.*

Om uit de verg. (18) de bij de temperatuur T coëxisteerende phasen te vinden, zal ik gebruik maken van de eigenschappen van het door VAN DER WAALS ingevoerde ψ-vlak. De vergelijking van dat vlak is:

$$\psi = -\int p dv + RT\,[\,x \log x + (1-x) \log (1-x)\,]\,,$$

waarin R de gasconstante is voor eene gram-molecule, dus voor alle stoffen dezelfde grootheid. Lineaire functiën van x verwaarloozende kan men schrijven:

[1]) Zie KAMERLINGH ONNES en REINGANUM, *loc. cit.*, p. 35.

[2]) *Ibidem.*

[3]) Zie KEESOM, Comm. n°. 79, p. 8.

$$\psi = -m_0 (v-v_{Tk}) - \frac{1}{2} m_1 (v-v_{Tk})^2 - \frac{1}{3} m_2 (v-v_{Tk})^3 - \frac{1}{4} m_3 (v-v_{Tk})^4 + \ldots$$

$$+RT[x \log x + \frac{1}{2} x^2 + \frac{1}{6} x^3 + \ldots] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

5. *De coëxisteerende phasen.*

De coëxisteerende phasen worden nu bepaald door de coëxistentie-voorwaarden:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_2 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_1 , \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_2 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1 \quad \text{en} \quad \mu_2 = \mu_1 , \quad . \quad (21)$$

wanneer we door μ voorstellen den thermodynamischen potentiaal:

$$\mu = \psi - v \frac{\partial \psi}{\partial v} - x \frac{\partial \psi}{\partial x} .$$

In de plaats van de derde voorwaarde vind ik het echter gemakkelijker een andere te gebruiken, die een gevolg is van alle drie, namelijk:

$$M_2 = M_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21')$$

wanneer ik gemakshalve stel:

$$M = \psi - (v-v_{Tk}) \frac{\partial \psi}{\partial v} - (x-x_{Tk}) \frac{\partial \psi}{\partial x} .$$

In overeenstemming met een vroegere transformatie stel ik nu

$$\tfrac{1}{2}(v_2 + v_1) - v_{Tk} = \Phi \quad \text{en} \quad \tfrac{1}{2}(v_2 - v_1) = \varphi$$

en evenzoo

$$\tfrac{1}{2}(x_2 + x_1) - x_{Tk} = \Xi \quad \text{en} \quad \tfrac{1}{2}(x_2 - x_1) = \xi,$$

en ik beschouw nu de oneindig kleine grootheden Φ, φ, Ξ en ξ als functiën van een zelfde veranderlijke, namelijk $p_1 - p_{Tk}$. In eerste benadering vind ik aldus: [1])

$$\Phi = -\frac{1}{2m_{30}}\left[\frac{1}{3}\frac{m^3_{01}}{R^2T^2} + \frac{m_{01}m_{11}}{RT} + \frac{2}{3}m_{21} - \frac{4}{5}\frac{m_{40}}{m_{30}}\left(\frac{m^2_{01}}{RT} + m_{11}\right)\right]\frac{p_1 - p_{Tk}}{m_{01}}$$

$$-\frac{m_{01}}{2RTm_{30}}\left[\frac{1}{3}\frac{m^2_{01}}{RT} + m_{11} - \frac{4}{5}\frac{m_{01}m_{40}}{m_{30}}\right]x_{Tk} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

---

[1]) De vier vergelijkingen waaruit ik de betrekkingen (22)—(25) afleid zijn: $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_2 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1$, $M_2 = M_1$, $\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_2 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_1$ en $p_1 = -\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_1\right]$.

De twee eerste verg. bevatten de uitdrukking $\log \frac{x_2}{x_1}$; alle andere termen oneindig klein zijnde moet dit met $\log \frac{x_2}{x_1}$ ook het geval zijn, d.w.z. de verhouding $\frac{x_2}{x_1}$ mag slechts oneindig weinig van 1 verschillen; ξ moet dus van hoogere orde zijn dan Ξ, zoodat ook $\log \frac{x_2}{x_1}$ in een reeks naar machten van $\frac{\xi}{\Xi + x_{Tk}}$ ontwikkeld kan worden.

$$\varphi^2 = -\frac{1}{m_{30}}\left[\frac{m^2_{01}}{RT}+m_{11}\right]\frac{p_1-p_{Tk}}{m_{01}}-\frac{m^2_{01}}{RT}x_{Tk}, \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

$$\Xi = \frac{p_1-p_{Tk}}{m_{01}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

en

$$\xi = \frac{m_{01}}{RT}\varphi\left[\frac{p_1-p_{Tk}}{m_{01}}+x_{Tk}\right]; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

daarin zijn x_{Tk} en p_{Tk} nog door hunne uitdrukkingen (17) te vervangen.

6. *Het plooipunt.*

In het plooipunt worden de coëxisteerende phasen identiek. Stellen we de elementen van het plooipunt voor door x_{Tpl}, p_{Tpl} en v_{Tpl}, dan is in dat punt $\Phi = v_{Tpl} - v_{Tk}$, $\varphi = 0$, $\Xi = x_{Tpl} - x_{Tk}$ en $\xi = 0$, terwijl $p_1 = p_{Tpl}$; we verkrijgen aldus, uit de verg. (22), (23) en (24),

$$x_{Tpl} = \frac{RTm_{11}}{m^2_{01}+RTm_{11}}x_{Tk}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

$$p_{Tpl} = p_{Tk} - \frac{m^3_{01}}{m^2_{01}+RTm_{11}}x_{Tk}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

en $v_{Tpl} = v_{Tk} + \frac{m_{01}}{2m_{30}(m^2_{01}+RTm_{11})}\left[\frac{2}{3}m_{01}m_{21}-\frac{1}{3}\frac{m^2_{01}m_{11}}{RT}-m^2_{11}\right]x_{Tk}$. [1])(28)

Vervangt men x_{Tk}, p_{Tk}, v_{Tk} door hunne uitdrukkingen (17), dan zijn hierdoor de plooipuntselementen in eerste benadering bepaald als functiën van de temperatuur T; RTm_{11} mag dan vervangen worden door $RT_k m_{11}$.

Uit de betrekkingen (26) en (27) volgt onmiddellijk deze:

$$\frac{p_{Tpl}-p_{Tk}}{x_{Tpl}-x_{Tk}} = m_{01} \quad . \quad . \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

Om te zien in hoever deze betrekking bij mengsels van CO_2 en H_2 uitkomt, beschouw ik de temperatuur 27°,10 waarbij het mengsel $x = 0{,}05$ zijn plooipunt heeft ($p_{Tpl} = 91{,}85$ atm.); bij die temperatuur is $x_{Tk} = 0{,}011$ en $p_{Tk} = 72{,}4$ atm., zoodat $\frac{p_{Tpl}-p_{Tk}}{x_{Tpl}-x_{Tk}} = 500$, in bevredigende overeenstemming met de waarde 454 die ik reeds voor m_{01} heb gevonden.

Uit verg. (26) volgt dat x_{Tpl} positief of negatief kan zijn. Evenmin

---

[1]) Haalt men de waarde van x_{Tk} uit verg. (26), vervangt men die in (27) en (28), en herleidt men ten slotte tot de k's, α's en β's, dan gaan de formules (27) en (28) over in de formules (2*b*) en (2*c*) van Keesom (Comm. n°. 75), terwijl (26) met formule (2*a*) van Keesom overeenkomt.

als $x_{Tk} < 0$ eene onmogelijkheid is, is dit met x_{Tpl} het geval. Uit een zuiver physisch oogpunt bestaat het ψ-vlak wel is waar alleen tusschen de grenzen $x = 0$ en $x = 1$ (in onze beschouwingen $x > 0$), maar uit een mathematisch oogpunt kan men zich dit vlak ook buiten deze grenzen verlengd denken [1]). Beschouwt men nu een temperatuur gelegen boven de kritische temperaturen der twee componenten van een mengsel, dan bestaan er, tenzij in uitzonderingsgevallen (3e type van HARTMAN), geen coëxisteerende phasen, d. w. z. het ψ-vlak vertoont geen plooi, ten minste niet tusschen $x = 0$ en $x = 1$; met andere woorden de plooi ligt buiten deze grenzen, evenals het plooipunt. Is de temperatuur lager dan de kritische temperaturen der twee componenten, dan strekt de plooi zich wel uit tusschen de grenzen $x = 0$ en $x = 1$, maar het plooipunt valt daarbuiten, behalve bij mengsels van het 2e type. De omstandigheid $x_{Tpl} < 0$ is dus physisch niet zonder beteekenis, maar het plooipunt kan niet waargenomen worden.

Verg. (26) kunnen we schrijven:

$$x_{Tpl} = \frac{RT_k k_{11}}{RT^2_k k_{11} a - m^2_{01}} (T - T_k), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26')$$

en in dezen vorm zien we dat x_{Tpl} positief of negatief zal zijn naar gelang $T - T_k$ en $RT^2_k k_{11} a - m^2_{01}$ het tegengestelde of hetzelfde teeken hebben. $RT^2_k k_{11} a > m^2_{01}$ kan alleen wanneer $a < 0$; $RT^2_k k_{11} a < m^2_{01}$ zal steeds het geval zijn wanneer $a > 0$, maar kan ook bij $a < 0$. De verschillende gevallen die zich kunnen voordoen worden in de volgende tabel aanschouwelijk gemaakt.

	$RT^2_k k_{11} a > m^2_{01}$	$RT^2_k k_{11} a < m^2_{01}$	
		$a > 0$	$a < 0$
$T > T_k$	$0 > x_{Tk} > x_{Tpl}$ fig. 5 en 11	$x_{Tk} > x_{Tpl} > 0$ fig. 1 en 7	$x_{Tpl} > 0 > x_{Tk}$ fig. 3 en 9
$T < T_k$	$x_{Tpl} > x_{Tk} > 0$ fig. 6 en 12	$0 > x_{Tpl} > x_{Tk}$ fig. 2 en 8	$x_{Tk} > 0 > x_{Tpl}$ fig. 4 en 10

[1]) Buiten de grenzen $x = 0$ en $x = 1$ is ψ imaginair wegens de aanwezigheid van termen met $log\ x$ en $log\ (1-x)$. Niettegenstaande dat zijn buiten die grenzen de coëxisteerende phasen reëel, doordat de coëxistentievoorwaarden de steeds reëele uitdrukkingen $log \frac{x_2}{x_1}$ en $log \frac{1-x_2}{1-x_1}$ bevatten.

7. *De grenslijn in het p, v, x diagram.*

Langs de grenslijn is $v = v_{Tk} + \Phi \pm \varphi$, zoodat de vergelijking der grenslijn geschreven kan worden

$$0 = (v - v_{Tk})^2 - 2\,\Phi\,(v - v_{Tk}) + \Phi^2 - \varphi^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

waarin Φ en φ door de uitdrukkingen als functiën van p_1 moeten worden vervangen. In eerste benadering mag men daarvoor de uitdrukkingen (22) en (23) nemen en q^2 verwaarloozen; verg. (30) stelt dan een parabool voor van den 2^{en} graad. De top dezer parabool valt niet samen met het kritisch punt (p_{Tk}, v_{Tk}), zooals in het p, v, T diagram van een enkelvoudige stof, maar met het plooipunt.

Langs die parabool is

$$\frac{d^2p}{dv^2} = -\frac{2\,m_{01}\,m_{30}\,RT_k}{m^2_{01} + RT_k\,m_{11}} = \frac{2\,m_{01}\,k_{30}\,RT_k}{RT^2_k\,k_{11}\alpha - m^2_{01}} \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

Deze uitdrukking is positief of negatief; d. w. z. dat de grenslijn hare bolle zijde naar de v-as kan toekeeren, terwijl in het p, v, T diagram voor een enkelvoudige stof de grenslijn steeds naar beneden is gekromd. $\frac{d^2p}{dv^2}$ zal positief zijn wanneer m_{01} en $RT^2_k k_{11}\alpha - m^2_{01}$ een tegengesteld teeken hebben, negatief in het tegenovergestelde geval:

	$RT^2_k\,k_{11}\,\alpha > m^2_{01}$	$RT^2_k\,k_{11}\,\alpha < m^2_{01}$
$m > 0$	fig. 5 en 6	fig. 1—4
$m_{01} < 0$	fig. 11 en 12	fig. 7—10

Ik wil hier nog een bijzonder geval bespreken, waarvan bij het behandelen van het p, v, x diagram reeds melding is gemaakt, nl. het geval waarin $m_{01} = 0$ is, d. w. z. $p_k \beta = k_{01}\,T_k\,\alpha$. We hebben reeds gezien dat dan de isothermen van mengsels met kleine mengverhouding elkander alle snijden in het kritisch punt (p_{Tk}, v_{Tk}); uit de verg. (26), (27) en (28) volgt nu dat het plooipunt met dat kritisch punt samenvalt. Uit (31) volgt verder $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$; deze waarde heeft $\frac{d^2p}{dv^2}$ evenwel alleen in eerste benadering (nl. in het kritisch punt zelf), m. a. w. de grenslijn is een parabool van hoogeren graad dan den tweeden. Werkelijk vinden we in dit geval

[1]) Wien. Ber. 98, 1159, 1889

$$\Phi = -\frac{1}{2m_{30}}\left(\frac{2}{3}m_{21} - \frac{4}{5}\frac{m_{11}m_{40}}{m_{30}}\right)\Xi, \quad \varphi^2 = -\frac{m_{11}}{m_{30}}\Xi, \text{ en}$$

$$p_1 - p_{Tk} = \left(m_{02} - \frac{1}{3}\frac{m_{11}m_{21}}{m_{30}}\right)\Xi^2;$$

de grenslijn wordt dus een parabool van den vierden graad.

Op andere bijzondere gevallen kom ik later terug.

8. *De projectie der connodale lijn op het x, v vlak.*

De vergelijking van deze lijn heeft KORTEWEG [1]) reeds gegeven. In aansluiting met onze vorige formules wordt ze het gemakkelijkst gevonden door in verg. (30), met behulp der toestandsvergelijking (18), p in x en v uit te drukken. Ik wil haar nu brengen in een met (30) analogen vorm.

De grenslijn snijdt de isotherme van het mengsel x in twee punten (p'_1, v'_1), en (p'_2, v'_2), die de phasen aangeven waarbij condensatie begint of eindigt. Ik stel nu weer

$$\tfrac{1}{2}(v'_2 + v'_1) - v_{Tk} = \Phi', \ \tfrac{1}{2}(v'_2 - v'_1) = \varphi'$$
$$\tfrac{1}{2}(p'_2 + p'_1) - p_{Tk} = \Pi' \text{ en } \tfrac{1}{2}(p'_2 - p'_1) = \pi',$$

en beschouw nu de vier oneindig kleine grootheden Φ', φ', Π' en π' als functiën van x.

Door uit te drukken dat de twee punten op de isotherme (18) liggen en op de grenslijn (30), vind ik vier vergelijkingen waarnit de gezochte betrekkingen te verkrijgen zijn. Op die wijze verkrijg ik, in eerste benadering,

$$\Phi' = -\frac{1}{2m_{30}}\left[\frac{1}{m_{01}}\left(\frac{m^2_{01}}{RT} + m_{11}\right)^2 - \frac{2}{3}\frac{m^3_{01}}{R^2T^2} + \frac{2}{3}m_{21} - \frac{4m_{40}}{5m_{30}}\left(\frac{m^2_{01}}{RT} + m_{11}\right)\right]x +$$
$$+ \frac{1}{2m_{30}}\left[\frac{m_{11}}{m_{01}}\left(\frac{m^2_{01}}{RT} + m_{11}\right) + \frac{2}{3}m_{21} - \frac{4m_{11}m_{40}}{5\ m_{30}}\right]x_{Tk} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

$$\varphi'^2 = -\frac{1}{m_{30}}\left[\frac{m^2_{01}}{RT} + m_{11}\right]x + \frac{m_{11}}{m_{30}}x_{Tk}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

$$\Pi' = m_{01}(x - x_{Tk}), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

en

$$\pi' = m_{11}(x - x_{Tk})\varphi'. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

Nu kunnen we, voor de vergelijking der connodale lijn, weer schrijven

$$o = (v - v_{Tk})^2 - 2\Phi'(v - v_{Tk}) + \Phi'^2 - \varphi'^2. \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

In eerste benadering is, langs die lijn :

$$\frac{d^2x}{dv^2} = -\frac{2m_{30}RT'_k}{m^2_{01} + RT_k m_{11}} = \frac{2k_{30}RT'_k}{RT'^2_k k_{11}a - m^2_{01}} \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

en deze uitdrukking heeft het tegengestelde teeken van $RT'^2_k k_{11}a - m^2_{01}$. Hier zijn dus slechts twee gevallen te onderscheiden.

1. $RT^2_k\ k_{11}\ a > m^2_{01}$; $\frac{d^2x}{dv^2} < 0$, d. w. z. de connodale lijn keert hare holle zijde naar de v-as toe (fig. 14);

2. $RT^2_k\ k_{11}\ a < m^2_{01}$; $\frac{d^2x}{dv^2} > 0$ en de connodale lijn is naar boven gekromd (fig. 15).

9. *Het kritisch raakpunt.*

Het kritisch raakpunt wordt hierdoor gekenmerkt dat daar de twee phasen, waarmede condensatie begint en eindigt, samenvallen.

Wanneer we door x_{Tr}, p_{Tr} en v_{Tr} de elementen van dat punt voorstellen, hebben we daar dus

$$\Phi' = v_{Tr} - v_{Tk},\ \varphi' = 0,\ \Pi' = p_{Tr} - p_{Tk},\ \pi' = 0 \text{ en } x = x_{Tr}.$$

Uit (33) volgt dan:

$$x_{Tr} = \frac{RT_k\, m_{11}}{m^2_{01} + RT_k\, m_{11}}\, x_{Tk}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

d. w. z. in eerste benadering is de samenstelling in het kritische raakpunt dezelfde als in het plooipunt (verg. 26). De verschillende gevallen die zich kunnen voordoen zijn deze:

1. $RT^2_k\ k_{11}\ a > m^2_{01}$ (fig. 14).

a). $T > T_k$; x_{Tr} is negatief en de connodale lijn ligt geheel buiten het waarneembare gebied. Dit komt overeen met de ligging der grenslijn in fig. 5 en 11.

b) $T = T_k$; $x_{Tr} = 0$ en de connodale lijn raakt de v-as.

c) $T < T_k$; $x_{Tr} > 0$ en de connodale lijn dringt gedeeltelijk in het gebied van positieve x, (zie ook fig. 6 en 12).

2. $RT^2_k\ k_{11}\ a < m^2_{01}$ (fig. 15).

a) $T > T_k$; $x_{Tr} > 0$ en de connodale lijn ligt geheel binnen het waarneembare gebied; fig. 1, 3, 7 en 9).

b) $T = T_k$; $x_{Tr} = 0$ en de connodale lijn raakt de v-as;

c) $T < T_k$; $x_{Tr} > 0$ en de connodale lijn loopt gedeeltelijk door het gebied van negatieve x (fig. 2, 4, 8 en 10).

Verg. (34) geeft

$$p_{Tr} = p_{Tk} + m_{01}\,(x_{Tr} - x_{Tk}) = p_{Tk} - \frac{m^3_{01}}{m^2_{01} + RT_k m_{11}}\, x_{Tk}, \quad . \quad (39$$

zoodat ook in eerste benadering $p_{Tr} = p_{Tpl}$ (zie verg. 27). En uit de verg. (32) vinden we, in verband met (38):

$$v_{Tr} = v_{Tk} + \frac{1}{3}\,\frac{m^2_{01}}{m_{30}(m^2_{01} + RT_k m_{11})}\left(m_{21} + \frac{m_{01}\, m_{11}}{RT_k}\right) x_{Tk}\, . \quad . \quad . \quad (40)$$

waaruit, door vergelijking met (28), volgt

$$v_{Tr} - v_{Tpl} = \frac{1}{2}\frac{m_{01}\,m_{11}}{RT_k m_{30}}\,x_{Tk} = -\frac{1}{2}\frac{k_{11}\,m_{01}}{RT_k k_{30}}(T-T_k) \quad . \quad . \quad (41)$$

Het verschil $v_{Tr} - v_{Tpl}$ kan positief of negatief wezen, d. w. z. het kritische raakpunt kan liggen op den damptak of op den vloeistoftak der grenslijn (of der connodale lijn). In het eerste geval heeft men, zooals bekend, retrograde condensatie 1e soort voor alle mengsels begrepen tusschen x_{Tr} en x_{Tpl}, in het 2e geval retrograde condensatie 2e soort:

$T > T_k$	$v_{Tr} < v_{Tpl}$; r. c. II; fig. 1, 3 en 5	$v_{Tr} > v_{Tpl}$; r. c. I; fig. 7, 9 en 11
$T < T_k$	$v_{Tr} > v_{Tpl}$; r. c. I; fig. 2, 4 en 6	$v_{Tr} < v_{Tpl}$; r. c. II; fig. 8, 10 en 12

Door uit te drukken dat plooipunt en kritisch raakpunt op de connodale lijn liggen en de aldus verkregen vergelijkingen van elkaar af te trekken vinden we, in tweede benadering

$$x_{Tr} - x_{Tpl} = \frac{1}{4}\frac{m^2_{01}\,m^2_{11}}{RT_k\,m_{30}\,(m^2_{01} + RT_k\,m_{11})}\,x^2_{Tk}; \quad . \quad . \quad (42)$$

deze uitdrukking is positief wanneer $RT^2_k\,k_{11}\,a > m^2_{01}$ (fig. 14), en negatief wanneer $RT^2_k\,k_{11}\,a < m^2_{01}$ (fig. 15). Evenzoo vinden we, met behulp van de grenslijn,

$$p_{Tr} - p_{Tpl} = -\frac{1}{4}\frac{m^3_{01}\,m^2_{11}}{RT_k\,m_{30}\,(m^2_{01} + RT_k\,m_{11})}\,x^2_{Tk} \quad . \quad . \quad (43)$$

zoodat

	$m_{01} > 0$	$m_{01} < 0$
$RT^2_k\,k_{11}\,a > m^2_{01}$	$p_{Tr} < p_{Tpl}$; fig. 5 en 6	$p_{Tr} > p_{Tpl}$; fig. 11 en 12
$RT^2_k\,k_{11}\,a < m^2_{01}$	$p_{Tr} > p_{Tpl}$: fig. 1—4	$p_{Tr} < p_{Tpl}$; fig. 7—10

(Wordt vervolgd).

Wiskunde. De Heer Schoute biedt voor de Werken der Akademie eene verhandeling aan van den Heer W. A. Versluys, getiteld: „*Focales des courbes planes et gauches*".

Deze wordt in handen gesteld van de Heeren Schoute en Korteweg om daarover verslag uit te brengen.

Voor de Boekerij worden aangeboden 1°. door den Heer W. H. Julius: „De Ether" voordracht gehouden door Dr. V. A. Julius, Haarlem 1902; 2°. door den Heer Schoute: „Mehrdimensionale Geometrie I. Teil: Die linearen Räume."

3°. door het Berthelot-Comité. „Cinquantenaire scientifique de M. Berthelot, 24 November 1901."

Verder worden aan de Akademie aangeboden.

1°. door den Directeur van het Koloniaal Museum te Haarlem een bronzen exemplaar van de Rumphius gedenkpenning.

2°. door de Hollandsche leden van het Berthelot-Comité een bij bronzen exemplaar van de plaquette geslagen ter eere van Berthelot gelegenheid van zijn 50-jarig jubileum.

Na resumtie van het behandelde sluit de Voorzitter de vergadering.

ERRATA.

Blz. 101 regel 11 v. b. staat:

$$p = MRT\, e_{\mu_0 - 1} \{1 + x_1 (e^{\mu' x_1} - 1) + y_1 (e^{\mu' y_1} + 1)\}$$

lees:

$$p = MRT\, e^{\mu_0 - 1} \{1 + x_1 (e^{\mu' x_1} - 1) + y_1 (e^{\mu' y_1} - 1)\}$$

" 23 v. b. staat:

$$p_3 = MRT\, e^{\mu_0 + \mu' x_1 - 1}$$

lees:

$$p_3 = MRT\, e^{\mu_0 + \mu' y_1 + 1}$$

(11 Juli 1902).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 27 September 1902.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 271.

In memoriam A. W. M. VAN HASSELT, 273.

Verslag van den Heer CARDINAAL over de feestviering te Christiania bij gelegenheid van de herdenking van het 100-jarig geboortefeest van N. H. ABEL, p. 274.

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM: „Eene ruimtevoorstelling van de gebieden der phasen en hunner komplexen in stelsels van twee komponenten, waarin deze beide uitsluitend als vaste phasen optreden", p. 276. (Met één plaat).

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM: „Over phasenevenwichten in het stelsel acetaldehyd + paraldehyd met en zonder moleculaire transformatie", p. 280.

P. P. C. HOEK: „Over het internationale onderzoek der Zee", p. 284.

J. D. VAN DER WAALS: „Over de voorwaarden voor het bestaan eener minimum kritische temperatuur bij een ternair stelsel", p. 285.

E. H. M. BEEKMAN MZ.: „Over het gedrag van distheen en sillimaniet op hooge temperaturen" (Aangeboden door den Heer SCHROEDER VAN DER KOLK), p. 295. (Met één plaat).

L. ARONSTEIN en A. F. VAN NIEROP: „Over de inwerking van zwavel op toluol en xylol". (Aangeboden door den Heer VAN BEMMELEN), p. 298.

H. A. LORENTZ: „De grondvergelijkingen voor electromagnetische verschijnselen in ponderabele lichamen, afgeleid uit de electronentheorie", p. 305.

J. P. KUENEN: „Kritische verschijnselen bij gedeeltelijk mengbare vloeistoffen, Ethaan en Methylalcohol" (Aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES), p. 318.

J. E. VERSCHAFFELT: „Bijdrage tot de kennis van het ψ-vlak van VAN DER WAALS. VII. De toestandsvergelijking en het ψ-vlak in de onmiddellijke nabijheid van den kritischen toestand voor binaire mengsels met eene kleine hoeveelheid van een der bestanddeelen" (Vervolg). (Aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES), p. 328.

TH. WEEVERS: „Onderzoekingen over glukosiden in verband met de stofwisseling der plant". (Aangeboden door den Heer LOBRY DE BRUYN), p. 342.

H. HAGA en C. H. WIND: „Over de buiging der Röntgen-stralen", (2e mededeeling), p. 350 (Met één plaat).

E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN: „Voorloopig onderzoek omtrent den gang van het hoofduurwerk der Sterrenwacht te Leiden, Hohwü N°. 17 sedert zijne plaatsing in de nis van den grooten pijler", p. 357.

Aanbieding van Boekgeschenken, p. 368.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heeren HOOGEWERFF en VAN DORP hebben bericht gezonden, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

Ingekomen zijn :

1°. Een schrijven van den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 24 Juli 1902 mededeelende dat den Heer J. C. SCHOUTE, die met

een toelage uit de inkomsten van het Buitenzorgfonds ter voortzetting zijner studiën naar het Botanisch Station te Buitenzorg uitgezonden zal worden, ook een rijkstoelage over 1902 verleend is van *f* 1400.— voor datzelfde wetenschappelijk doel.

2°. Een schrijven van den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid dd. 24 September 1902, mededeelende dat Z.Exc. niet kan voldoen aan het verzoek der Akademie om de subsidie ten behoeve van de Geologische Commissie van *f* 1000.— op *f* 2000.— te brengen.

3°. Een schrijven van den Heer Dr. W. van Bemmelen, waarin deze verklaart de benoeming tot Correspondent van de Akademie in dank aan te nemen.

4°. Een mededeeling van den Heer Dr. Raths in Bonn, dat hij erin geslaagd is een tot nu toe voor onoplosbaar gehouden probleem op te lossen.

5°. Een circulaire van de Internationale Tentoonstelling te St. Louis in 1904 te houden.

6°, Een circulaire van het XIVe Congrès international de Médecine van 23—30 April 1903 te Madrid te houden.

Afdrukken dezer circulaire liggen voor de leden beschikbaar.

7°. Een uitnoodiging ter bijwoning van de installatie van Edmund Jane James als President van de Universiteit te Evanstone-Chicago.

Het Bestuur heeft deze circulaire met een gelukwensch beantwoord.

8°. Eene circulaire ter bijwoning der „74sten Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte" 21—27 September 1902 te Karlsbad gehouden.

9°. Een circulaire van de Royal Society te Londen, waarin wordt medegedeeld dat de Regeering van Engeland de Royal Society om advies heeft gevraagd aangaande de wenschelijkheid van deelneming aan een Internationale Seismologische Associatie, en de oprichting van een Centraal Bureau voor seismologisch onderzoek, waartoe het initiatief uitgaat van de Regeering van Duitschland.

De Royal Society meent dat deze zaak binnen het gebied van de Associatie der Akademies valt, en wenscht daarom de meening van de leden dier Associatie te kennen.

Daar een spoedige beantwoording dezer vraag gewenscht was, heeft het Bestuur de beantwoording dezer vraag op zich genomen en tegen het deelnemen aan bedoelde Associatie en het oprichten van een Centraal Bureau geadviseerd.

Nadat de Voorzitter de motieven die het Bestuur bij dat advies hebben geleid had uiteengezet, wordt door de vergadering instemming met het advies betuigd.

Verder is ingekomen het bericht van het overlijden van den Heer

Dr. ALEXANDER WILLEM MICHIEL VAN HASSELT,

oud-inspecteur van den geneeskundigen dienst, en rustend Lid der Afdeeling.

De Voorzitter brengt hulde aan zijne nagedachtenis in de volgende woorden.

In de laatste jaren woonde hij onze vergaderingen niet meer bij, maar de oudere leden herinneren zich gaarne den levendigen krachtvollen man, vol belangstelling in velerlei wetenschappelijk onderzoek, doch bij voorkeur zich wijdend aan de beoefening van het vak, waarin zijn meesterschap algemeen erkend werd, de leer van de werking der vergiften.

Gedurende een tijdvak van 27 jaar is hij verbonden geweest aan de kweekschool voor militaire geneeskundigen waar hij toxicologie en later chirurgie doceerde en in belangrijke werken de uitkomsten zijner onderzoekingen bekend maakte; onder deze noemen wij in de eerste plaats zijne Handleiding tot de vergiftleer, die in ons land en daarbuiten een welverdienden naam genoot.

Van Hasselt beperkte zich echter niet tot zijn eigenlijk studievak, de geneeskunde; op gelukkige wijze beoefende hij ook de entomologie, waarvan de door hem aan het Rijksmuseum te Leiden geschonken verzameling van inlandsche spinnen getuigenis aflegt.

Ik moet het aan anderen overlaten, het lange wetenschappelijke leven van van Hasselt uitvoerig en naar waarde te schetsen; hier voegde slechts een kort woord ter herinnering aan den man dien wij dank verschuldigd zijn voor zijn wetenschappelijken arbeid en wiens nagedachtenis wij in eere zullen houden.

De Voorzitter deelt mede dat de Heer LELY hem de vraag heeft voorgelegd of zijn vertrek naar Suriname zijn ontslag als Lid van de Akademie medebrengt.

De Voorzitter verklaart dat er tegen het lidmaatschap van den Heer LELY tijdens zijn tijdelijk verblijf buitenslands volstrekt geen bezwaar bestaat.

Ook voor den Heer HOEK, die wegens zijne benoeming tot Secretaris van het Internationaal Instituut tot onderzoek van de Zee zich tijdelijk metterwoon te Kopenhagen vestigt, is dit zelfde van toepassing.

De Heer CARDINAAL geeft het volgende verslag van de plechtige herdenking van den honderdsten geboortedag van NIELS HENRIK ABEL te Christiania, 4, 5, 6, 7 September 1902.

1. Op den avond van den 4^{den} September werden de afgevaardigden met hunne dames ontvangen op St. Hans-Haugen, eene verhevenheid nabij Christiania, die als park is aangelegd en waarop zich een groot restauratielokaal bevindt. Prof. NANSEN, ook als Noordpoolvaarder beroemd, verwelkomde de gasten en werd door den Heer EM. PICARD beantwoord. De avond bood den afgevaardigden de gelegenheid kennis te maken met hunne gastheeren en de onderlinge kennis aan te knoopen of te vernieuwen, maar buitendien werd nog de regeling getroffen omtrent de wijze, waarop door gekozenen uit de afgevaardigden de verschillende toespraken van de volgende dagen beantwoord zouden worden. Dit laatste punt komt later van zelf ter sprake.

2. Op den 5^{den} September te 12 uur 's middags had de opening van de universiteitsplechtigheid plaats. De groote zaal van de Oude Vrijmetselaarsloge was feestelijk versierd, de voorste rijen der zaal waren bestemd voor Z. M. den Koning van Zweden en Noorwegen, die, met zijne omgeving, de plechtigheden met zijne tegenwoordigheid zoude vereeren; de tribunes der sprekers waren vóór het tooneel opgericht, terwijl den afgevaardigden op het tooneel plaatsen waren aangewezen. Op de galerijen was een orkest, geflankeerd door een zangkoor, opgesteld. Op den trap, die naar de zaal geleidt, hadden heeren- en dames-studenten der universiteit langs de leuning post gevat, zoodat de bezoekers door deze dubbele rij naar hunne bestemming werden gewezen.

Zoodra de Koning was binnengetreden en plaats had genomen, werd de vergadering, welke door de voorzitters van den Senaat der Universiteit en der Akademie van Wetenschappen werd gepresideerd, geopend en hief het koor onder begeleiding van het orkest het eerste

deel der cantate ter eere van ABEL aan, waarvan de woorden door BJÖRNSTERNE BJÖRNSON en de muziek door CHR. SINDING vervaardigd zijn.

De Voorzitter van den Ministerraad hield een korte toespraak, waarin der Universiteit een gelukwensch met haar gedenkfeest werd gebracht, waarop de Rector van den Senaat der Universiteit, Prof. W. C. BRÖGGER, eene openingsrede hield, waarin hij, op de beteekenis van N. H. ABEL wijzende, ook andere groote wetenschappelijke mannen van Noorwegen gedacht, en de hooge beteekenis van de plechtigheid in het licht stelde, daaraan verbindende een woord van dank en welkom aan Koning en Regeering, aan Gemeente en Afgevaardigden.

Van de afgevaardigden antwoordden de H.H. Prof. H. WEBER en V. VOLTERRA, den vorigen avond daartoe aangewezen als hebbende meer bijzonder als studierichting de Abelsche functiën en de verwerking der theoriën van ABEL op stelkundig gebied gekozen.

De eigenlijke gedachtenisrede op ABEL was opgedragen aan Prof. L. SYLOW en werd nu uitgesproken, waarna door de uitvoering van het tweede deel der ABEL-cantate de zitting, die zeer indrukwekkend was, gesloten werd.

's Avonds te $8^1/_2$ uur had de Koning de Autoriteiten en de Afgevaardigden ten zijnen paleize genoodigd, waar hun een luisterrijke ontvangst ten deel viel. In de Fransche taal hield Zijne Majesteit een warme toespraak, waarop de deken der aanwezige wiskundigen, Prof. SCHWARZ, een woord van dank liet volgen.

Den 6^{en} September werd een plechtige zitting gehouden in de Aula der Universiteit, wederom onder leiding der beide Voorzitters van den voorgaanden dag. De eerste toespraak werd gehouden door Prof. MOHN, Voorzitter der Akademie van Wetenschappen; ook deze toespraak werd beantwoord door de vertegenwoordigers der afgevaardigden. De toespraken, die ten vorigen dage een eenigszins algemeen karakter droegen, liepen ditmaal meer bepaald over de beteekenis van ABEL voor de wetenschap. De keuze der vertegenwoordigers was op den avond van den 4^{den} September geregeld. Om uit de ongeveer zeventig afgevaardigden tot eene keuze te kunnen geraken, hadden deze zich in groepen verdeeld, t.w. in een germaansche, een romaansche, een britannische, een slavische en een scandinavische groep. Elk dezer groepen koos een spreker, en zoo traden opvolgend de heeren FORSYTH, GRAVÉ, PICARD, SCHWARZ en ZEUTHEN op, terwijl de heeren HENSEL en MITTAG-LEFFLER nog namens corporatiën van bijzondere beteekenis het woord voerden.

Hierna had de overhandiging der adressen plaats, van welken plicht uw afgevaardigde zich met genoegen kweet; bij deze overhandiging werd de naam van het lichaam genoemd, dat het adres had aangeboden.

Ten slotte hield de Rector Brögger eene rede, waarin hij, na een geschiedkundig overzicht, de namen voorlas van hen, aan wie de Universiteit het doctoraat honoris causa toekende; onder deze benoemden waren enkelen, die tevens afgevaardigden waren; de meeste evenwel waren niet aanwezig.

Het eerste gedeelte dezer zitting werd door den Koning en zijne omgeving bijgewoond.

Het officiëele deel der plechtigheid was hiermede geeindigd, maar op den middag van den 6den September werd nog een feestelijke maaltijd aangeboden aan afgevaardigden en autoriteiten door de stad Christiania, in de oude Vrijmetselaarsloge, waar nu de Burgemeester van Christiania als officiëel gastheer optrad, en wederom de gastvrijheid der Noorwegers zich schitterend openbaarde; terwijl eindelijk den 7den September des avonds eene gala-voorstelling in den Schouwburg (drie bedrijven van Peer Gynt van Ibsen, een gedicht op Abel en eene apotheose) de rij der feestelijkheden sloot.

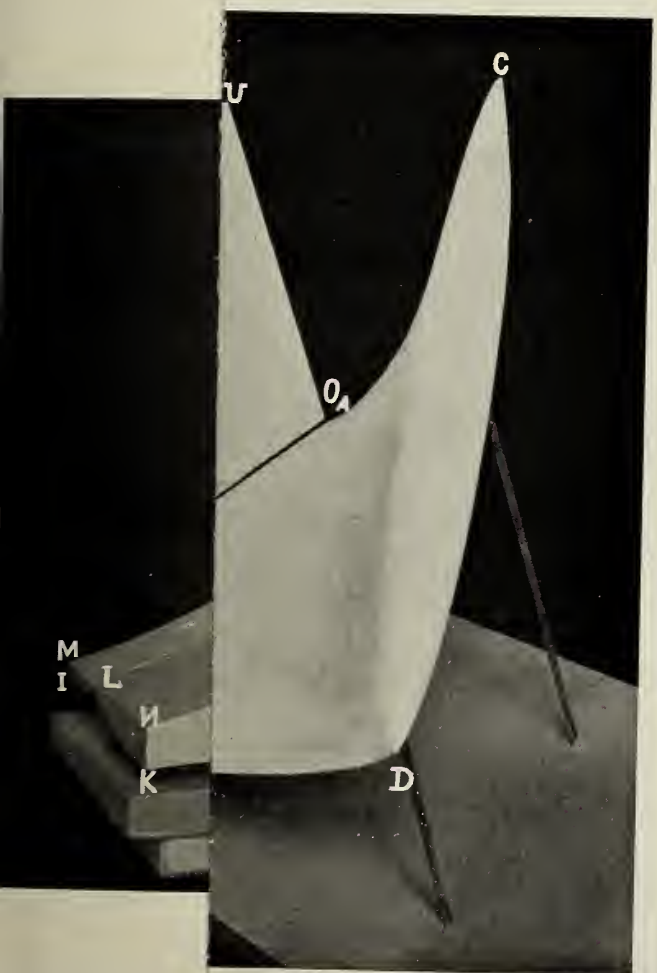
Deze voorstelling, die bewijzen gaf van een zeer hoog kunstpeil, werd mede door den Koning bijgewoond.

Scheikunde. — De Heer Bakhuis Roozeboom doet eene mededeeling over: *„Eene ruimtevoorstelling van de gebieden der phasen en hunner komplexen in stelsels van twee komponenten, waarin deze beide uitsluitend als vaste phasen optreden."*

In den loop mijner onderzoekingen heb ik dikwijls gebruik gemaakt van allerlei graphische voorstellingen, om de grenzen van het bestaan van enkele phasen of van phasenkomplexen aan te duiden. Eerst na 1896, toen gerekend kon worden, dat het algemeene karakter der evenwichten tusschen vloeistof en damp in binaire stelsels volkomen duidelijk was geworden, kon ook getracht worden een volledig graphisch beeld te ontwerpen van die andere evenwichts toestanden, waarbij ook vaste phasen optreden.

Het eenvoudigste van al de mogelijke gevallen bestaat, wanneer slechts de beide komponenten van het binaire stelsel als vaste phasen optreden. Voor zoodanig geval ben ik sedert 1896 tot de ruimte voorstelling gekomen, waarvan in nevensgaande figuren photographieën gegeven worden. Voor het geval dat er chemische verbindingen of mengkristallen als vaste phasen optreden zijn andere figuren ontworpen, die zich echter op eenvoudige wijze uit de tegenwoordige laten afleiden.

In deze figuur stelt de lengteafmeting de temperatuur voor, de breedte de concentratie x der mengsels, welke in damp- of vloeistoftoestand mogelijk zijn, waarbij links de komponente A, rechts de


C
U
O1
M
I
L
N
K
D

?.

Ten slotte hield de Rector Brögger eene rede, waarin hij, na een geschiedkundig overzicht, de namen voorlas van hen, aan wie de Universiteit het doctoraat honoris causa toekende; onder deze benoemden waren enkelen, die tevens afgevaardigden waren; de meeste evenwel waren niet aanwezig.

Het eerste gedeelte dezer zitting werd door den Koning en zijne omgeving bijgewoond.

Het officiëele deel der plechtigheid was hiermede geëindigd, maar op den middag van den 6den September werd nog een feestelijke maaltijd aangeboden aan afgevaardigden en autoriteiten door de stad Christiania, in de oude Vrijmetselaarsloge, waar nu de Burgemeester van Christiania als officiëel gastheer optrad, en wederom de gastvrijheid der Noorwegers zich schitterend openbaarde; terwijl eindelijk den 7den September des avonds eene gala-voorstelling in den Schouwburg (drie bedrijven van Peer Gynt van Ibsen, een gedicht op Abel en eene apotheose) de rij der feestelijkheden sloot.

Deze voorstelling, die bewijzen gaf van een zeer hoog kunstpeil, werd mede door den Koning bijgewoond.

Scheikunde. — De Heer Bakhuis Roozeboom doet eene mededeeling over: *„Eene ruimtevoorstelling van de gebieden der phasen en hunner komplexen in stelsels van twee komponenten, waarin deze beide uitsluitend als vaste phasen optreden."*

In den loop mijner onderzoekingen heb ik dikwijls gebruik gemaakt van allerlei graphische voorstellingen, om de grenzen van het bestaan van enkele phasen of van phasenkomplexen aan te duiden. Eerst na 1896, toen gerekend kon worden, dat het algemeene karakter der evenwichten tusschen vloeistof en damp in binaire stelsels volkomen duidelijk was geworden, kon ook getracht worden een volledig graphisch beeld te ontwerpen van die andere evenwichts toestanden, waarbij ook vaste phasen optreden.

Het eenvoudigste van al de mogelijke gevallen bestaat, wanneer slechts de beide komponenten van het binaire stelsel als vaste phasen optreden. Voor zoodanig geval ben ik sedert 1896 tot de ruimte voorstelling gekomen, waarvan in nevensgaande figuren photographieën gegeven worden. Voor het geval dat er chemische verbindingen of mengkristallen als vaste phasen optreden zijn andere figuren ontworpen, die zich echter op eenvoudige wijze uit de tegenwoordige laten afleiden.

In deze figuur stelt de lengteafmeting de temperatuur voor, de breedte de concentratie x der mengsels, welke in damp- of vloeistoftoestand mogelijk zijn, waarbij links de komponente A, rechts de

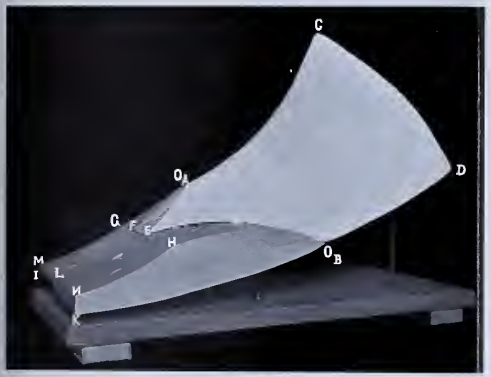


Fig. 1.

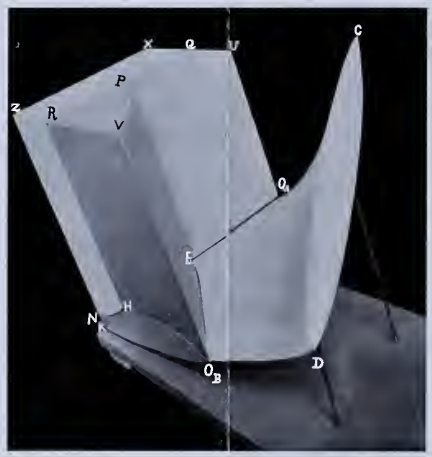


Fig. 2.

komponente B genomen wordt. De hoogte stelt den druk voor. De figuur stelt geen bijzonder geval voor; maar is zoodanig ontworpen, dat de verschillende onderdeelen duidelijk uitkomen en het geheel niet te groote uitgebreidheid verkrijgt.

Uitgangspunt vormen de evenwichten tusschen vloeistof en damp, die door de onderzoekingen over de kritische omstandigheden van mengsels, gebleken zijn voorgesteld te kunnen worden door een tweebladig oppervlak, waarvan het bovenste de vloeistoffen en het onderste de dampen voorstelt. De koëxisteerende toestanden dezer beiden moeten gelijke waarden van p en t hebben en liggen dus op een horizontale lijn die evenwijdig is aan de x-as. Bedoelde oppervlakken komen ter linker zijde samen in de dampdruklijn $O_A C$ der vloeistof A, ter rechter zijde in de dampdruklijn $O_B D$ der vloeistof B en van voren in de kritische kromme CD.

Punten in de ruimte tusschen beide oppervlakken duiden komplexen van vloeistof en damp aan. Deze ruimte is in de voorstelling massief, evenzoo alle verdere ruimten, die komplexen van *twee* phasen voorstellen.

Het tweebladig oppervlak voor vloeistof + damp is zoo geconstrueerd, dat A de stof is met de grootste dampspanning. Voorts is aangenomen, dat de vloeistoffen in alle verhoudingen mengbaar zijn en dat er geene maxima of minima in den evenwichtsdruk voorkomen. Het oppervlak zou, voortdurend dalende, zich tot het absolute nulpunt voortzetten, indien niet te voren of A of B of beide vast werden.

De zuivere vloeistoffen A en B worden vast in O_A en O_B; van daar loopen de dampspanningslijnen $O_A I$ en $O_B K$ der vaste stoffen in het linker en rechter vertikale zijvlak.

Beschouwt men nu de vloeistofmengsels met toenemend gehalte aan B dan kan zich daaruit vast A eerst bij lagere temperaturen afzetten dan O_A. Bij iedere temperatuur behoort nu een bepaalde vloeistof en een bepaalde damp, die met de vaste phase A koëxisteeren bij bepaalden druk, grooter dan de dampdruk van vast A alleen, doch onderling gelijk. Deze drie koëxisteerende phasen worden nu voorgesteld door de lijnen $O_A G$, $O_A F$, $O_A E$, respektievelijk voor vast, gas, vloeistof. Gezamenlijk liggen zij op een cylindervlak, omdat voor $= t$ ook p gelijk is. Het deel $F O_A E$ is tevens eene begrenzing van het tweebladig oppervlak.

Evenzoo heeft men voor het evenwicht van vast B met vloeistof en damp de 3 lijnen $O_B H$, $O_B E$, $O_B F$, respektievelijk voor vast, vloeistof en gas, weder liggende op een cylindervlak; terwijl het deel $E O_B F$ daarvan, eene tweede begrenzing van het tweebladig oppervlak naar beneden vormt. Dit cylindervlak stijgt van O_B uitgaande eerst, om later ook te dalen.

Het tweebladig oppervlak loopt, wat het vloeistofvlak betreft, ten einde in E, het gasvlak in F. Deze vloeistof en deze damp kunnen bestaan zoowel nevens vast A (punt G) als nevens vast B (punt H). Daar de punten G, F, E, H behooren bij dezelfde waarden van p en t, liggen zij op eene horizontale lijn en stellen het eenig bestaanbare komplex van 4 phasen voor.

Aan de gaslijn $O_A F$ sluit zich een tweede gasvlak aan, de dampen voorstellende, die met vast A koëxisteeren kunnen bij toenemend gehalte aan B in den damp; evenzoo aan $O_B F$ het gasvlak voor de dampen met vast B in evenwicht, bij toenemend gehalte aan A. Van de smeltpunten der zuivere stoffen af, tot aan de temperatuur van het puntenquadrupel G, F, E, H, komen beide gasvlakken niet met elkaar maar ieder voor zich met het gasvlak van het tweebladig oppervlak in aanraking.

Beneden die temperatuur echter snijden zij elkaar onmiddellijk, waardoor de lijn FL ontstaat, die de dampen voorstelt, welke met vast A + vast B bestaan kunnen. Hierbij behooren de lijnen GM voor vast A en HN voor vast B, welke weder op een cylindervlak liggen.

Alle komplexen der vaste phase A en der met haar bestaanbare dampen liggen binnen de ruimte gevormd door het gasvlak $IO_A FL$, het vlak der vaste phase $IO_A GM$ en de beide cylindervlakken $GO_A F$ en $MGFL$. Alle komplexen der vaste phase B en der met haar bestaanbare dampen liggen in de ruimte, begrensd door het gasvlak $KO_B FL$, het vlak der vaste phase $KO_B HN$ en de cylindervlakken $HO_B F$ en $NHFL$.

Beide ruimten strekken zich tot het absolute nulpunt uit, indien er geene nieuwe vaste phasen te voren optreden.

De drie gasvlakken voor de evenwichten met vloeistof, vast A en vast B, ontmoeten elkander in het punt F. Evenzoo moeten zich in het punt E, waar het vloeistofblad eindigt dat van hoogere temperaturen komt, twee andere vloeistofvlakken aansluiten, namelijk die welke de p, t, x-waarden der vloeistoffen aangeven, welke met vast A of vast B koëxisteeren kunnen. De onderste begrenzing dezer vlakken zijn de lijnen $O_A E$ en $O_B E$, welke gelden voor het evenwicht met vast nevens damp. Van daar uit kan bij verhoogden druk de damp verdwijnen. Wegens de geringe wijziging die de samenstelling der vloeistof met verhooging van druk ondergaat, zullen de vloeistofvlakken $O_A EPU$ en $O_A EPV$ zich bijna vertikaal verheffen. Zij eindigen links en rechts in de smeltlijnen $O_A U$ en $O_B V$ der vaste stoffen A en B, terwijl zij elkaar snijden in de lijn EP, die de vloeistoffen aangeeft, welke bij verschillende p, t-waarden te gelijk

met vast A en B bestaan kunnen. Bij deze lijn behooren de p, t-lijnen GQ en HR voor de vaste phasen, welke weder een cylindervlak vormen met EP.

Zoo komt men voor de komplexen van vast A + vloeistof tot de ruimte, begrepen tusschen het vloeistofvlak, het vlak der vaste stof A, $O_A UQG$, en de cylindervlakken $GO_A E$ en $GEPQ$. Soortgelijke ruimte omvat rechts de komplexen voor vast B + vloeistof.

Ten slotte ligt achter het cylindervlak $GHRQ$ en boven het cylindervlak $NHGM$ het gebied voor de komplexen van vast A + vast B.

De laatst beschreven ruimten eindigen in de figuren aan de achterzijde bij eene willekeurige temperatuur en van boven bij een willekeurigen druk. Men moet zich voorstellen dat zij in werkelijkheid doorloopen.

Wat er buiten de massieve gedeelten overblijft van de ruimte is het gebied van homogene vloeistoffen of dampen, die voorbij de kritische kromme in elkaar overgaan. De andere zes massieve gedeelten stellen komplexen van twee phasen voor, wier bijeenbehoorde toestanden op twee zijvlakken liggen.

Voorts sluiten zij met vier cylindervlakken aan elkaar, waarop steeds drie lijnen liggen voor de stelsels van drie koëxisteerende phasen, en deze cylindervlakken snijden elkander volgens ééne rechte lijn, waarop het eenig bestaanbare komplex van vier phasen ligt.

Indien voor eenig stelsel van twee stoffen de beschreven figuur in haar geheelen omvang bestudeerd ware, zou zij in staat stellen voor elk mengsel bij elke temperatuur en elken druk af te lezen, uit welke phasen het is opgebouwd, en voor zoover vloeistof en damp betreft, ook welke samenstelling deze ieder voor zich hebben.

Voor de komplexen van *twee* phasen zijn ook de relatieve hoeveelheden in de figuur af te lezen, voor die van *drie* of *vier* phasen zouden daartoe bovendien de volumverhoudingen bekend moeten zijn.

De figuur geeft ook gelegenheid om na te gaan, welke toestanden een mengsel doorloopt, bij wijziging van temperatuur, druk [1]) of concentratie.

---

[1]) Zij laat bijv. op eenvoudige wijze zien, dat de komponent B, bij comprimeeren van dampmengsels met voldoende gehalte aan A, zich eerst in toenemende mate vast afzet; daarna bij zekeren druk weer geheel verdwijnt om voor eene vloeistofphase plaats te maken.

Dit verschijnsel is onlangs (Phil. Mag. Juli 1902) door Kuenen waargenomen aan vast CO_2 in mengsels met C_2H_6.

Het moet zich altijd vertoonen bij de komponent die in de vloeistofmengsels het minst vluchtig is, d. i. hier B. Heeft echter het vloeistofvlak een maximum druk, gelijk in het voorbeeld van Kuenen, dan zal het verschijnsel aan beide komponenten waargenomen kunnen worden. Heeft het vlak een minimumdruk dan kan het zich slechts bij een der twee vertoonen.

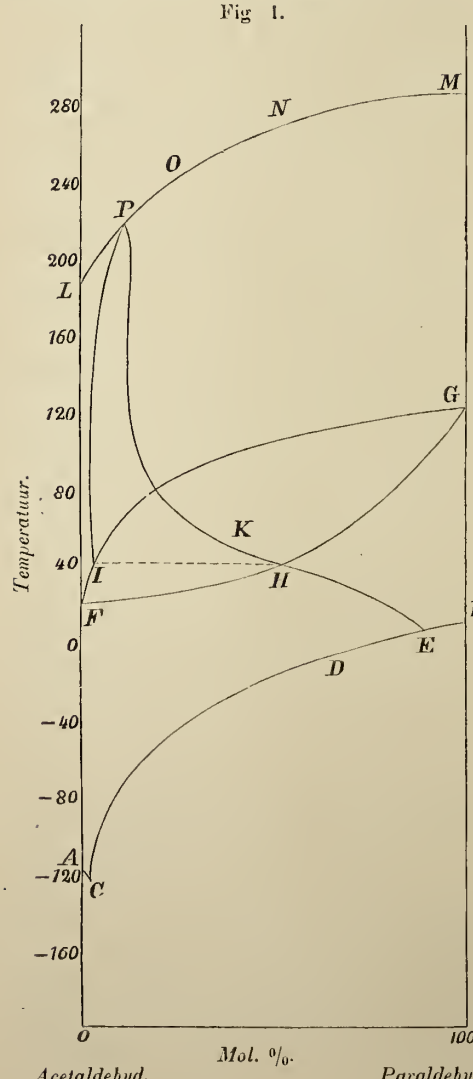
Scheikunde. — De Heer Bakhuis Roozeboom doet eene mededeeling over: „*Phasenevenwichten in het stelsel acetaldehyd + paraldehyd, met en zonder moleculaire transformatie*".

Het karakter der phasenevenwichten wordt uitsluitend beheerscht door het aantal onafhankelijk veranderlijke bestanddeelen — komponenten — waaruit het beschouwde stelsel opgebouwd is.

Somtijds is dit gelijk aan het aantal molekuulsoorten. Het kan ook kleiner zijn, indien er onder de molekulen zijn, die in elkaar overgaan kunnen, zooals bij associatie, ionisatie, isomerisatie.

Gaan die molekulaire omzettingen sneller dan de phasenevenwichten, dan hebben zij geen invloed daarop. Zoo is het stolpunt van water, hoewel het een mengsel is van minstens 2 molekuulsoorten, even scherp als van eene enkele stof.

Fig 1.



Is de snelheid der molekulaire omzetting echter klein, dan zal het stelsel zich bij snelle behandeling gedragen als een van meer komponenten dan bij langzame behandeling. Welken invloed dat heeft op stollingsverschijnselen is door Bancroft in 1898 en door mij in 1899 reeds besproken. Tot dusver ontbrak echter een geschikt voorbeeld, waaraan het geheele gebied der phasenevenwichten uit dat gezichtspunt kon worden bezien.

Zoodanig stelsel is nu door Dr. Hollmann uit Dorpat in mijn laboratorium onderzocht. Het is het stelsel acetaldehyd + paraldehyd; hetwelk tevens het voordeel aanbiedt, dat het zonder katalysator geene molekulaire transformatie vertoont en dus zich als een stelsel van twee komponenten gedraagt; terwijl 't met een spoor zwavelzuur zich voldoende snel omzet om zich als een stelsel van eene komponent te vertoonen. Hierdoor biedt het voor de eerste maal de gelegenheid om zich algemeen

rekenschap te geven, welke bijzondere plaats dusdanige evenwichten van schijnbaar ééne komponent, innemen in de stelsels van twee komponenten.

De hoofduitkomsten van 't onderzoek zijn de volgenden.

Allereerst werden de stollingsverschijnselen onderzocht van mengsels van acetaldehyd en paraldehyd. Paraldehyd smelt, gelijk bekend is, in zuiveren staat bij 12°.55 (punt *B*). Dit smeltpunt wordt verlaagd door toevoeging van acetaldehyd volgens de kromme lijn *BEDC*, die zich voortzet totdat de vloeistof bijna uitsluitend uit acetaldehyd bestaat.

Het smeltpunt van acetaldehyd werd met behulp der toestellen van Prof. KAMERLINGH ONNES [1]) bepaald op — 118°.45 (*A*) [1]). De smeltlijn van acetaldehyd loopt niet verder dan tot — 119°.9 (*C*), waar zij die van het paraldehyd ontmoet. *C* is dus een eutectisch punt.

	Smeltpunt.	% Paraldehyd.
B	+ 12°.55	100
E	+ 6 .8	88.1
D	— 4 .0	67.6
C	— 119 .9	1.4
A	— 118 .45	0

Daarna werden de kookpunten der mengsels bepaald bij 1 Atm. druk en door een bijzonderen toestel tevens de samenstelling van den damp dier kokende mengsels. Eerstgenoemden vormen de lijn *FHG*, laatstgenoemden de lijn *FIG*, waarvan de volgende punten thans 't meeste belang hebben:

F	20°.7	kookpunt acetaldehyd
I	41 .7	damp 2.5 % paraldehyd
H	41 .7	vloeistof 53.5 " "
G	123 .7	kookpunt paraldehyd.

Wegens het groote verschil in vluchtigheid der beide komponenten liggen de vloeistof- en de damplijn sterk uit elkander. De damp van een kokend mengsel is veel rijker aan acetaldehyd dan de vloeistof, reden waarom beide gemakkelijk door fractionatie te scheiden zijn.

In de derde plaats werden de kritische temperaturen van de komponenten en enkele mengsels bepaald. (Alleen die van acetaldehyd was door Prof. VAN DER WAALS vroeger bepaald op 184°).

---

[1]) LADENBURG geeft — 120° op.

Gevonden werd:

	Krit. temp.	% Paraldehyd.
L	188°	0
P	221°	11.0
O	241°	22.0
N	270°	50.0
M	286°	100.0

Zoo zijn de verhoudingen wanneer er geene transformatie van acetaldehyd in paraldehyd of omgekeerd plaats vindt.

Voegt men echter een spoor van een kalysator toe, vooral zuren, dan kunnen beide molekulen zich in elkaar omzetten totdat de voor de heerschende p en t geldende evenwichtstoestand is ingetreden [1]).

Het bleek dat daardoor het kookpunt van *alle* mengsels binnen zeer korten tijd op 41°.7 kwam; en daar volgens de lijn *FHG* dit punt ligt bij 53.5 % paraldehyd, stelt dit de evenwichtsverhouding voor in den vloeistoftoestand bij die temperatuur en 1 Atm. druk. Daar de damp, welke daarbij behoort, volgens het punt *I* der damplijn *FIG* slechts 2.5 % paraldehyd bevat, is hierdoor eene rationeele verklaring gevonden voor het lang bekende feit, dat men door destilleeren van paraldehyd met eenig H_2SO_4 bijna zuiver acetaldehyd opvangt.

Van 41°.7 naar lagere temperatuur bleek het evenwicht in de vloeistof zich te verschuiven volgens de lijn *HE*, welke bij 6°.8 en 88.1 % paraldehyd de smeltlijn van paraldehyd treft.

Gevolg hiervan is dat, van welk mengsel men ook moge uitgaan, na toevoeging van een spoor H_2SO_4 bij afkoeling steeds paraldehyd uitkristalliseert bij 6°.8 en omdat de transformatie van acetaldehyd in paraldehyd zeer vlug gaat zelfs bij deze temperatuur, wordt ten slotte het geheele mengsel vast tot paraldehyd. Dit bleek zelfs het geval te zijn wanneer zuiver acetaldehyd als uitgangspunt genomen werd. Omgekeerd zal paraldehyd met een spoor van een katalysator niet bij 12°.5 maar bij 6°.5 smelten door gedeeltelijke omzetting in acetaldehyd.

Kennis van het evenwicht in den damp bij die lage temperaturen bestaat niet. Wel kan hieromtrent iets voor hoogere temperaturen gezegd worden.

De lijnen *FHG* en *FIG* golden voor 1 Atm. druk. Soortgelijke

---

[1]) Hierbij ontstaat ook wel een weinig metaldehyd, maar de hoeveelheid hiervan die opgelost blijft, is zoo uiterst klein, dat haar invloed op het beschouwde stelsel geheel verwaarloosd worden kan. Welke plaats het metaldehyd tegenover de beide vormen bij hooge temperaturen inneemt, moet nog worden nagegaan.

lijnen zouden evenwel ook bij hoogeren druk bepaald kunnen worden en op die wijze zou de verschuiving der punten H en I met den druk kunnen worden bepaald. Ten slotte zou men zoo aan de kritische lijn LM komen en hier moet ten slotte ook de samenstelling van damp en vloeistof, die de evenwichtsverhouding aangeven, gelijk worden. Het bleek door eene reeks van bepalingen dat het punt P, bij 218° en 11% paraldehyd, dit punt is.

Bij die hooge temperaturen wordt zelfs na eenigen tijd het evenwicht ook zonder katalysator bereikt.

Uit de ligging van P blijkt, dat de lijn die de evenwichtsverhonding in de vloeistof bij verhooging van temperatuur aangeeft wel in den aanvang zeer snel [1]) naar de zijde van acetaldehyd loopt (stuk EHK) maar daarna veel minder snel, zoodat het zelfs de vraag is of zij ten gevolge van den sterk toenemenden druk niet weder eenigszins terug loopt.

De evenwichtslijn voor den damp doet dit zeker, daar bij 41° de damp nog 2.5% paraldehyd bevat, bij 100° minder en bij 218° weder 11%. Hier wint de drukinvloed het dus zeer duidelijk. Daar paraldehyd een drievoudig polymeer is, is de drukinvloed zeer sterk.

Maakt men van de geheele figuur eene ruimte voorstelling, als die welke in de vorige mededeeling besproken is, dan ziet men dat de evenwichten waarbij de mogelijkheid van omzetting tusschen acetaldehyd en paraldehyd wordt aangenomen, lijnen zijn op de oppervlakken die gelden voor het geval de beide komponenten zich niet transformeeren.

Hiervoor kan nog een nieuwe voorstelling gegeven worden, die de zaak uit een algemeener oogpunt beziet.

Men kan namelijk in eene p, t, x-voorstelling ook een vlak ontwerpen, dat in eene homogene phase, damp of vloeistof, het evenwicht aanduidt tusschen de tweeërlei molekulen. De algemeene

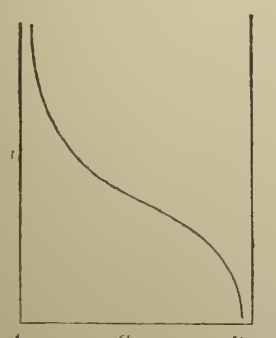


Fig. 2.

Fig. 3.

[1]) Het punt K is door Turbaba bepaald bij 50°.5 en 39.4%.

gedaante van zoodanig evenwichtsvlak is voor het stelsel acet-paraldehyd gemakkelijk uit de analogie met andere bekende evenwichten in gastoestand af te leiden, als men bedenkt dat paraldehyd warmte noodig heeft om in acetaldehyd over te gaan en omgekeerd daaruit door compressie ontstaan zal.

Het algemeene beloop der evenwichtslijn bij konstanten druk wordt in fig. 2 gegeven, dat bij konstante temperatuur in fig. 3. Denkt men zich nu op de verschillende punten der t, x-lijn in een grondvlak, p, x-lijnen als fig. 3 in vertikale vlakken opgericht, dan verkrijgt men een p, t, x-vlak van zeer eigenaardig beloop, dat voor elke temperatuur en elken druk de evenwichtsverhouding tusschen acetaldehyd en paraldehyd zou aangeven.

In damptoestand bij niet te grooten druk is het beloop theoretisch na te gaan. Bij grootere drukkingen en in vloeistoftoestand is dit moeielijk, doch blijft het algemeene beloop toch vrij zeker. Men zou zich dus dit evenwichtsvlak kunnen denken, allereerst bij temperaturen hooger dan die van de kritische kromme LM. Hier zou zich dat vlak zoowel vertikaal als horizontaal eenigen tijd ongestoord uitbreiden. Bij temperatuurverlaging moet dat vlak, krachtens zijn vorm, noodwendig allereerst het tweebladig oppervlak voor vloeistofdamp treffen; volgens het onderzoek geschiedt dit nu in het punt P. Van hier af naar lagere temperaturen zal nu het evenwichtsvlak dat eerst continu was, discontinu worden en zich splitsen in een evenwichtsvlak voor den damptoestand en een voor den vloeistoftoestand.

De snijlijnen van deze beide met het tweebladig oppervlak zijn nu de lijnen PI en $PKHE$ in fig. 1. Hieraan moeten zich natuurlijk ook snijlijnen aansluiten met de andere gas- en vloeistofvlakken die in de vorige mededeeling besproken zijn.

Op deze wijze blijken de bijzondere evenwichten, welke bij mogelijke transformatie tusschen de twee komponenten optreden, altijd opgevat te kunnen worden als te ontstaan door snijding van de algemeene ruimtefiguur voor de phasenevenwichten, met het evenwichtsvlak voor de molekulaire evenwichten in elke phase.

Oceanographie. — De Heer Hoek doet eene mededeeling over: *„Het Internationale onderzoek der Zee"*.

(Zal in het verslag der volgende vergadering worden opgenomen).

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan: *„Over de voorwaarden voor het bestaan eener minimum kritische temperatuur bij een ternair stelsel"*.

Reeds in mijn Molekulairtheorie heb ik de voorwaarde afgeleid voor het bestaan van een minimum kritische temperatuur voor een binair stelsel (Cont. II, pag. 20). Uitgaande van de door mij aangenomen gedaante der toestandsvergelijking, vindt men n.l.:

$$RT_{cr} = \frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x}$$

als men door T_{cr} die temperatuur voorstelt, bij welke de isotherme een samenvallend maximum en minimum vertoont; terwijl bij de discussie der voorwaarden van coëxistentie aangetoond wordt, dat wel is waar bij een binair stelsel de kritische verschijnselen verschillend zijn van die welke voor een enkele stof gelden, maar dat zij, als de waarde van T_{cr} door bovenstaande vergelijking gedefinieerd een minimum is, zoo weinig van die van een enkele stof afwijken dat voor de bepaling van de experimenteel waar te nemen kritische verschijnselen, deze vergelijking voldoende nauwkeurig dienst kan doen. Ook bij een ternair stelsel zullen de kritische verschijnselen verschillen van die van een enkele stof, en zelfs is het te verwachten, dat het verschil grooter zal zijn dan bij een binair stelsel. Toch zal ook daar deze afwijking niet zóó groot zijn, dat de voorwaarden voor het bestaan eener minimumwaarde van $\frac{a_{xy}}{b_{xy}}$ merkbaar zullen afwijken van de voorwaarden voor het bestaan der minimum kritische temperatuur zooals die zal waargenomen worden.

Bij een binair stelsel heb ik deze voorwaarde gezocht door te zoeken wanneer $\frac{a_x}{b_x}$, als functie van x beschouwd, een minimumwaarde kan aannemen, en heb ik dus bediscussieerd de vergelijking:

$$\frac{d\frac{a_x}{b_y}}{dx} = 0.$$

Analoog daaraan zou men dan, om deze voorwaarde voor een ternair stelsel te vinden, moeten bediscussieeren de vergelijkingen;

$$\frac{d\frac{a_{xy}}{b_{xy}}}{dx} = 0,$$

en

$$\frac{d\frac{a_{xy}}{b_{xy}}}{dy} = 0.$$

Ik zal echter nu een eenigzins anderen weg inslaan, die gemakkelijker tot het doel voert, en die tot meer overzichtelijke uitkomsten leidt.

Schrijft men voor een binair stelsel:

$$\frac{a_1 (1-x)^2 + 2\, a_{12}\, x\,(1-x) + a_2\, x^2}{b_1 (1-x)^2 + 2\, b_{12}\, x\,(1-x) + b_2\, x^2} = \lambda,$$

dan zal de vergelijking:

$$(a_1-\lambda\, b_1)(1-x)^2 + 2\,(a_{12}-\lambda\, b_{12})\, x\,(1-x) + (a_2-\lambda\, b_2)\, x^2 = 0$$

de waarde van x doen kennen, waarvoor $\frac{a_x}{b_x}$ de gegeven waarde λ aanneemt. Zoo vinden wij:

$$\frac{x}{1-x} = -\frac{a_{12}-\lambda\, b_{12}}{a_2-\lambda\, b_2} \pm \sqrt{\left\{\frac{(a_{12}-\lambda\, b_{12})^2 - (a_1-\lambda\, b_1)(a_2-\lambda\, b_2)}{(a_2-\lambda\, b_2)^2}\right\}}.$$

Zoodra:

$$(a_{12}-\lambda\, b_{12})^2 - (a_1-\lambda\, b_1)(a_2-\lambda\, b_2) < 0 \text{ is,}$$

is $\frac{x}{1-x}$ imaginair. Dit is nimmer het geval als λ in ligt tusschen $\frac{a_1}{b_1}$ en $\frac{a_2}{b_2}$. Eerst als λ gekozen wordt òf kleiner dan $\frac{a_1}{b_1}$ en $\frac{a_2}{b_2}$ òf grooter dan deze twee waarden, kan dit het geval zijn.

Kiezen wij λ zoo, dat

$$(a_1-\lambda\, b_1)(a_2-\lambda\, b_2) - (a_{12}-\lambda\, b_{12})^2 = 0 \text{ is } \ldots \quad (1)$$

dan zal, uit deze vergelijking de minimumwaarde van λ gevonden worden. Stellen wij in deze vergelijking:

$$\lambda = \frac{a_1}{b_1} \text{ of } \lambda = \frac{a_2}{b_2}$$

dan is het eerste lid negatief. Stellen wij

$$\lambda = \frac{a_{12}}{b_{12}}$$

dan is het teeken gelijk aan dat van $(a_1-\lambda\, b_1)(a_2-\lambda\, b_2)$. Ingeval nu $\frac{a_{12}}{b_{12}}$ kleiner is dan $\frac{a_1}{b_1}$ en evenzoo kleiner dan $\frac{a_2}{b_2}$, dan is het tweede lid positief. Bijgevolg moet er een waarde van λ bestaan, die vergelijking $(1) = 0$ maakt, en die dus de minimumwaarde van $\frac{a_x}{b_x}$ aangeeft. Deze waarde ligt tusschen $\frac{a_{12}}{b_{12}}$ en $\frac{a_1}{b_1}$; of als $\frac{a_2}{b_2} < \frac{a_1}{b_1}$ is, tusschen $\frac{a_{12}}{b_{12}}$ en $\frac{a_2}{b_2}$.

In geval $\frac{a_{12}}{b_{12}} > \frac{a_1}{b_1}$ en $\frac{a_{12}}{b_{12}} > \frac{a_2}{b_2}$ is, geldt dezelfde overgang van teekens

voor het eerste lid der vergelijking (1) en ligt de waarde van λ, die het eerste lid gelijk 0 maakt, evenzeer tusschen $\frac{a_1}{b_1}$ en $\frac{a_{12}}{b_{12}}$ of als $\frac{a_2}{b_2} > \frac{a_1}{b_1}$ is, tusschen $\frac{a_1}{b_2}$ en $\frac{a_{12}}{b_{12}}$. Voor een minimumwaarde van λ, is dus $\lambda_m > \frac{a_{12}}{b_{12}}$ en voor een maximumwaarde is $\lambda_m < \frac{a_{12}}{b_{12}}$. Heeft λ de waarde van λ_m dan geldt eveneens:

$$\frac{x}{1-x} = -\frac{a_{12}-\lambda_m b_{12}}{a_2-\lambda_m b_2},$$

en ook

$$\frac{1-x}{x} = -\frac{a_{12}-\lambda_m b_{12}}{a_1-\lambda_m b_1}.$$

Daar $\frac{x}{1-x}$ positief zijn moet, omdat x moet liggen tusschen 0 en 1, heeft $a_{12}-\lambda_m b_{12}$ het omgekeerde teeken van $a_1-\lambda_m b_1$ en $a_2-\lambda_m b_2$, in overeenstemming met de afgeleide opvolging der waarden van λ_m en $\frac{a_{12}}{b_{12}}$.

Tot de vorige gevolgtrekkingen zou men ook gekomen zijn, als men de betrekking $a_x = \lambda b_x$, onder den vorm had geschreven:

$$\frac{\{(a_1-\lambda b_1)(1-x)+(a_{12}-\lambda b_{12})x\}^2}{a_1-\lambda b_1} + x^2\left\{(a_2-\lambda b_2) - \frac{(a_{12}-\lambda b_{12})^2}{(a_1-\lambda b_1)}\right\} = 0.$$

Is nl. $a_1-\lambda b_1$ positief, dan kan aan deze vergelijking niet voldaan worden, als de factor van x^2 positief is; dus als

$$(a_1-\lambda b_1)(a_2-\lambda b_2) - (a_{12}-\lambda b_{12})^2 > 0 \text{ is.}$$

Is de factor van x^2 gelijk 0, dan kan aan deze vergelijking alleen voldaan worden door te stellen:

$$(a_1-\lambda b_1)(1-x) + (a_{12}-\lambda b_{12})x = 0.$$

Is daarentegen $a_1-\lambda b_1$ negatief, dan kan aan de vergelijking niet voldaan worden als de factor van x^2 negatief is. Dit voert echter eveneens tot:

$$(a_1-\lambda b_1)(a_2-\lambda b_2) - (a_{12}-\lambda b_{12})^2 > 0.$$

Hebben wij dus de betrekking:

$$(a_1-\lambda b_1)(a_2-\lambda b_2) - (a_{12}-\lambda b_{12})^2 > 0$$

dan is λ beneden de minimumwaarde van $\frac{a_x}{b_x}$, of boven de maximumwaarde.

Nu moet er echter onderscheid gemaakt worden tusschen een minimumwaarde van λ, die bij positieve waarde van $\frac{x}{1-x}$ voorkomt,

en een minimumwaarde van λ die bij negatieve waarde van $\frac{x}{1-x}$ behoort. De eerste, die in werkelijkheid bestaat, eischt $\frac{a_{12}}{b_{12}}$ kleiner dan $\frac{a_1}{b_1}$ en $\frac{a_2}{b_2}$. De tweede kan natuurlijk niet gerealiseerd worden. Door oplossing van de vergelijking:

$$(a_1-\lambda b_1)(a_2-\lambda b_2)-(a_{12}-\lambda b_{12})^2=0$$

vindt men:

$$\lambda=\frac{-(a_1b_2+a_2b_1-2a_{12}b_{12})\pm\sqrt{\{(a_2b_1-a_1b_2)^2+4(a_1b_{12}-a_{12}b_1)(a_2b_{12}-b_2a_{12})\}}}{2(b_1b_2-b_{12}^2)}.$$

Aan deze vergelijking kan door bestaanbare waarde van λ voldaan worden, zoodra:

$$\frac{b_1b_2}{4b_{12}^2}\left(\frac{a_1}{b_1}-\frac{a_2}{b_2}\right)^2+\left(\frac{a_1}{b_1}-\frac{a_{12}}{b_{12}}\right)\left(\frac{a_2}{b_2}-\frac{a_{12}}{b_{12}}\right)>0 \text{ is.}$$

Dit is zeker het geval als $\frac{a_{12}}{b_{12}}$ beneden $\frac{a_1}{b_1}$ en $\frac{a_2}{b_2}$ ligt, maar kan ook vervuld zijn, als dit niet het geval is. Laat $\frac{a_1}{b_1}>\frac{a_{12}}{b_{12}}$ en $\frac{a_{12}}{b_{12}}>\frac{a_2}{b_2}$ zijn. Zoolang nu:

$$\left(\frac{a_{12}}{b_{12}}-\frac{a_2}{b_2}\right)\left(\frac{a_1}{b_1}-\frac{a_{12}}{b_{12}}\right)<\frac{b_1b_2}{4b_{12}^2}\left(\frac{a_1}{b_1}-\frac{a_2}{b_2}\right)^2 \text{ is,}$$

is er wel een minimumwaarde van λ, maar die behoort dan volgens vroegere opmerkingen tot negatieve waarde van $\frac{x}{1-x}$. Tot deze zelfde uitkomst komt men door de vergelijking van Cont. II, pag. 20.

Voor een ternair stelsel schrijve men $\frac{a_{xy}}{b_{xy}}=\lambda$ onder den vorm:

$$(a_1-\lambda b_1)(1-x-y)^2+(a_2-\lambda b_2)x^2+(a_3-\lambda b_3)y^2+2(a_{12}-\lambda b_{12})x(1-x-y)+$$
$$+2(a_{13}-\lambda b_{13})x(1-x-y)+2(a_{23}-\lambda b_{23})xy=0.$$

Schrijven wij dit onder den vorm van de som van drie kwadraten, bijv.

$$\frac{[(a_1-\lambda b_1)(1-x-y)+(a_{12}-\lambda b_{12})x+(a_{13}-\lambda b_{13})y]^2}{(a_1-\lambda b_1)}+$$
$$+\frac{\left[x\left\{(a_2-\lambda b_2)-\frac{(a_{12}-\lambda b_{12})^2}{a_1-\lambda b_1}\right\}+y\left\{(a_{23}-\lambda b_{23})-\frac{(a_{12}-\lambda b_{12})(a_{13}-\lambda b_{13})}{a_1-\lambda b_1}\right\}\right]^2}{(a_2-\lambda b_2)-\frac{(a_{12}-\lambda b_{12})^2}{a_1-\lambda b_1}}+$$
$$+y^2\left\{(a_3-\lambda b_3)-\frac{(a_{13}-\lambda b_{13})^2}{a_1-\lambda b_1}-\frac{\left[(a_{23}-\lambda b_{23}-\frac{(a_{12}-\lambda b_{12})(a_{13}-\lambda b_{13})}{a_1-\lambda b_1}\right]^2}{(a_2-\lambda b_2)-\frac{(a_{12}-\lambda b_{12})^2}{a_1-\lambda b_1}}\right\}=0.$$

Zij $a_1-\lambda b_1 > 0$ en $(a_1-\lambda b_1)(a_2-\lambda b_2) > (a_{12}-\lambda b_{12})^2$, dan kan aan deze vergelijking niet voldaan worden, zoolang de factor van y^2 positief is. Daalt de waarde van dien factor tot 0, dan kan slechts door één stel van waarden van x en y aan de vergelijking worden voldaan, en wel door die waarden van x en y, welke de twee overige kwadraten gelijk 0 maken. Is de factor van y^2 negatief, dan is er een meetkundige plaats (lijn van den tweeden graad) welke alle mengsels aangeeft, waarvoor $\lambda = \frac{a_{xy}}{b_{xy}}$ dezelfde waarde heeft. Reduceert zich deze meetkundige plaats tot één punt, zooals het geval is, wanneer de factor van y^2 gelijk 0 is, dan is λ voor dat punt minimum, respectievelijk maximum. De minimumwaarde van λ voldoet dus aan de vergelijking:

$$\{(a_1-\lambda b_1)(a_2-\lambda b_2)-(a_{12}-\lambda b_{12})^2\}\{(a_1-\lambda b_1)(a_3-\lambda b_2)-(a_{13}-\lambda b_{13})^2\}-$$
$$-\{(a_1-\lambda b_1)(a_{23}-\lambda b_{23})-(a_{12}-\lambda b_{12})(a_{13}-\lambda b_{13})\}^2 = 0,$$

of

$$\begin{vmatrix} a_1-\lambda b_1 , & a_{12}-\lambda b_{12} , & a_{13}-\lambda b_{13} \\ a_{12}-\lambda b_{12} , & a_2-\lambda b_2 , & a_{23}-\lambda b_{23} \\ a_{13}-\lambda b_{13} , & a_{23}-\lambda b_{23} , & a_3-\lambda b_3 \end{vmatrix} = 0. \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Tevens heeft men ter bepaling van x en y de vergelijking:

$$(a_1-\lambda b_1)(1-x-y)+(a_{12}-\lambda b_{12})x+(a_{13}-\lambda b_{13})y = 0$$

benevens de vergelijking, welke uit het gelijk 0 stellen van het andere kwadraat volgt.

Had men echter op andere wijze de vergelijking $a_{xy}-\lambda b_{xy} = 0$ tot de som van drie kwadraten herleid, dan zou men ter bepaling van x en y de twee volgende vergelijkingen verkregen hebben; nl.:

$$(a_{12}-\lambda b_{12})(1-x-y)+(a_2-\lambda b_2)x+(a_{23}-\lambda b_{23})y = 0$$

en

$$(a_{13}-\lambda b_{13})(1-x-y)+(a_{23}-\lambda b_{23})x+(a_3-\lambda b_3)y = 0.$$

De eliminatie van $1-x-y$, x en y uit deze drie vergelijkingen, welke lineair van deze grootheden afhangen, geeft de vergelijking (2) terug.

Ter bepaling van x en y kan men uit deze drie vergelijkingen, afleiden de volgende betrekkingen:

$$\frac{1-x-y}{\begin{vmatrix} a_{12}-\lambda b_{12} , & a_{13}-\lambda b_{12} \\ a_2-\lambda b_2 , & a_{23}-\lambda b_{23} \end{vmatrix}} = \frac{x}{\begin{vmatrix} a_{13}-\lambda b_{13} , & a_1-\lambda b_1 \\ a_{23}-\lambda b_{23} , & a_{12}-\lambda b_{12} \end{vmatrix}} = \frac{y}{\begin{vmatrix} a_1-\lambda b_1 , & a_{12}-\lambda b_{12} \\ a_{12}-\lambda b_{12} , & a_2-\lambda b_2 \end{vmatrix}}$$

of

$$\frac{1-x-y}{\begin{vmatrix} a_2-\lambda b_2 , & a_{23}-\lambda b_{23} \\ a_{23}-\lambda b_{23} , & a_3-\lambda b_3 \end{vmatrix}} = \frac{x}{\begin{vmatrix} a_{23}-\lambda b_{23} , & a_{12}-\lambda b_{12} \\ a_3-\lambda b_3 , & a_{13}-\lambda b_{13} \end{vmatrix}} = \frac{y}{\begin{vmatrix} a_{12}-\lambda b_{12} , & a_2-\lambda b_2 \\ a_{13}-\lambda b_{13} , & a_{23}-\lambda b_{23} \end{vmatrix}}$$

en

$$\frac{1-x-y}{\begin{vmatrix} a_{23}-\lambda b_{23}, & a_3-\lambda b_3 \\ a_{12}-\lambda b_{12}, & a_{13}-\lambda b_{13} \end{vmatrix}} = \frac{x}{\begin{vmatrix} a_3-\lambda b_3, & a_{13}-\lambda b_{13} \\ a_{13}-\lambda b_{13}, & a_1-\lambda b_1 \end{vmatrix}} = \frac{y}{\begin{vmatrix} a_{13}-\lambda b_{13}, & a_{23}-\lambda b_{23} \\ a_1-\lambda b_1, & a_{12}-\lambda b_{12} \end{vmatrix}}$$

Zal er dus voor positieve waarde van x, y en $1-x-y$ een minimumwaarde van λ bestaan, dan moeten de volgende ongelijkheden gelden;

$$\begin{gathered} a_1-\lambda b_1 > 0 \\ a_2-\lambda b_2 > 0 \\ a_3-\lambda b_3 > 0 \\ (a_1-\lambda b_1)(a_2-\lambda b_2) - (a_{12}-\lambda b_{12})^2 > 0 \\ (a_1-\lambda b_1)(a_3-\lambda b_3) - (a_{13}-\lambda b_{13})^2 > 0 \\ (a_2-\lambda b_2)(a_3-\lambda b_3) - (a_{23}-\lambda b_{23})^2 > 0 \\ (a_{12}-\lambda b_{12})(a_{13}-\lambda b_{13}) - (a_1-\lambda b_1)(a_{23}-\lambda b_{23}) > 0 \\ (a_{12}-\lambda b_{12})(a_{23}-\lambda b_{23}) - (a_2-\lambda b_2)(a_{13}-\lambda b_{13}) > 0 \\ (a_{13}-\lambda b_{13})(a_{23}-\lambda b_{23}) - (a_3-\lambda b_3)(a_{12}-\lambda b_{12}) > 0, \end{gathered}$$

terwijl λ voldoen moet aan vergelijking (2).

Het eerste drietal ongelijkheden zegt, dat deze waarde van λ zal moeten liggen beneden die der componenten. Het tweede drietal zegt dat zij zal moeten liggen beneden de minimumwaarde van λ voor elk der paren waaruit het stelsel is samengesteld. Het derde drietal zal moeten vervuld zijn, opdat x, y en $1-x-y$ positief zullen zijn.

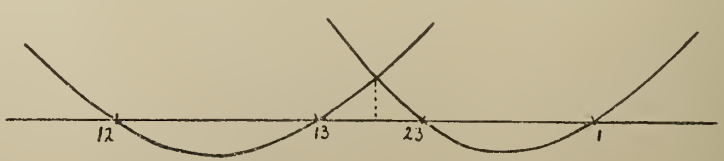
Beginnen wij met de discussie van dit laatste drietal.

Stellen wij $\frac{a_{12}}{b_{12}} < \frac{a_{13}}{b_{13}} < \frac{a_{23}}{b_{23}}$, terwijl wij $\frac{a_1}{b_1}$, $\frac{a_2}{b_2}$ en $\frac{a_3}{b_3}$ een waarde toekennen boven $\frac{a_{23}}{b_{23}}$, zonder over de volgorde dezer laatste drie waarden een beslissing te nemen.

De vorm:

$$(a_{12}-\lambda b_{12})(a_{13}-\lambda b_{13}) - (a_1-\lambda b_1)(a_{23}-\lambda b_{23})$$

is voor $\lambda = \frac{a_{12}}{b_{12}}$ en ook voor $\lambda = \frac{a_{13}}{b_{13}}$ bij de gekozen volgorde negatief, en voor $\lambda = \frac{a_{23}}{b_{23}}$ en $\lambda = \frac{a_1}{b_1}$ positief. Grafisch ziet men dit misschien het duidelijkst.



Door 12 en 13 zijn aangeduid de waarden van $\frac{a_{12}}{b_{12}}$ en $\frac{a_{13}}{b_{13}}$ en door

de parabolische kromme, welke door deze punten gaat, de waarde van:

$$(a_{12}-\lambda b_{12})(a_{13}-\lambda b_{13}).$$

Evenzoo is door 23 en 1 aangedui de waarde van $\frac{a_{23}}{b_{23}}$ en $\frac{a_1}{b_1}$ en door de parabolische kromme, welke door deze punten gaat, de waarde van:

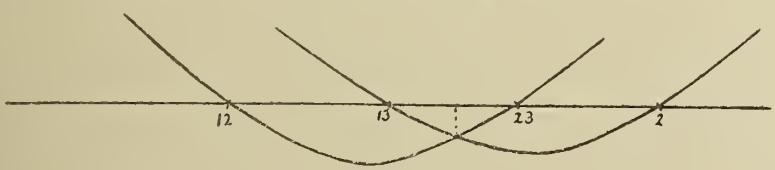
$$(a_1-\lambda b_1)(a_{23}-\lambda b_{23}).$$

Tusschen de punten 13 en 23 moeten de beide parabolen elkander snijden en rechts van het snijpunt ligt de eerstgenoemde parabool boven de tweede, en is dus de vorm, welke onder discussie is, positief.

De vorm:

$$(a_{12}-\lambda b_{12})(a_{23}-b_{23}) - (a_2-\lambda b_2)(a_{13}-\lambda b_{13})$$

grafisch voorgesteld, heeft de volgende gedaante:



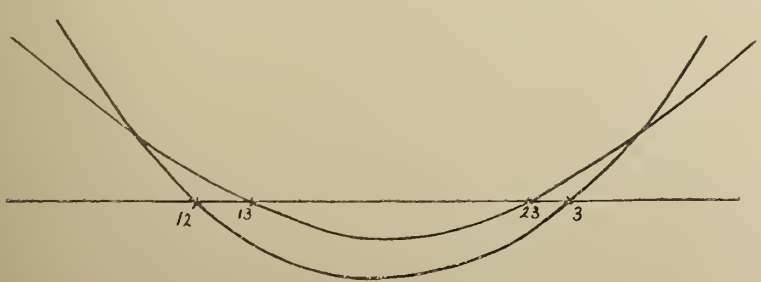
waaruit wij zien, dat evenzeer tusschen 13 en 23 de beide parabolen elkander snijden, en voor hoogere waarden van λ deze vorm positief is.

De derde vorm:

$$(a_{13}-\lambda b_{13})(a_{23}-\lambda b_{23}) - (a_3-\lambda b_3)(a_{12}-\lambda b_{12})$$

is voor $\lambda = \frac{a_{12}}{b_{12}}, \frac{a_{13}}{b_{13}}, \frac{a_{23}}{b_{23}}$ en $\frac{a_3}{b_3}$ positief en zal in den regel geen wortel bezitten, als wij ze gelijk nul stellen; ten minste niet tusschen 12 en 3.

De grafische voorstelling van dezen derden vorm is de volgende:



waarbij de parabool, welke door de punten 13 en 23 gaat, steeds boven de andere ligt. Mochten er wortels zijn dan zou de eerstgenoemde parabool tusschen 13 en 23 moeten dalen beneden de tweede, en zouden er twee wortels tusschen deze punten zijn. Maar ook in dat geval is deze derde vorm positief boven zekere waarde

van λ beneden $\frac{a_{23}}{b_{23}}$. Of de beide parabolen zouden elkander kunnen snijden links van 12 en rechts van 1. Ook in dat geval is deze vorm positief en zelfs binnen nog ruimere grenzen.

In geval nu een waarde van λ welke de vergelijking (2) gelijk 0 maakt, boven de bij deze drie vormen besproken waarde ligt, dan zal er een minimumwaarde van λ bestaan, die een werkelijk voorkomende minimum kritische temperatuur zal aangeven. Schrijven wij de vergelijking (2) in den vorm:

$$\{(a_1-\lambda b_1)(a_2-\lambda b_2)-(a_{12}-\lambda b_{12})^2\}\{(a_1-\lambda b_1)(a_3-\lambda b_3)-(a_{13}-\lambda b_{13})^2\}-$$
$$-\{(a_{12}-\lambda b_{12})(a_{13}-\lambda b_{13})-(a_1-\lambda b_1)(a_{23}-\lambda b_{23})\}^2=0.$$

Het eerste lid is negatief als wij aan λ de waarde geven òf van de minimumwaarde van λ voor het paar 1 en 2, òf van het paar 1 en 3, en welke wij door $(\lambda_m)_{12}$ en $(\lambda_m)_{13}$ zullen aanduiden.

Het eerste lid is daarentegen positief als wij een zoodanige waarde van λ kiezen, welke de uitdrukking, die tot het kwadraat verheven moet worden, gelijk 0 maakt — ingeval n.l. deze laatste wortel ligt beneden de grootheden, welke wij door $(\lambda_m)_{12}$ en $(\lambda_m)_{13}$ hebben aangeduid. In dat geval is er een wortel voor de voorwaarde-vergelijking, die aan al de eischen voor een minimumwaarde van λ bij positieve waarde van $1-x-y$, x en y voldoet.

Als getallenvoorbeeld kiezen wij:

$$b_1=1.6,\quad b_2=1.4\ ,\quad b_3=1\ ,\quad b_{12}=1.5,\quad b_{13}=1.3\ ,\quad b_{23}=1.2$$

$$\frac{a_1}{b_1}=3\ ,\quad \frac{a_2}{b_2}=3.2\ ,\quad \frac{a_3}{b_3}=3.372,\quad \frac{a_{12}}{b_{12}}=2.8,\quad \frac{a_{13}}{b_{13}}=2.846,\quad \frac{a_{23}}{b_{23}}=2.9103$$

$$a_1=4.8,\quad a_2=4.48,\quad a_3=3.372,\quad a_{12}=4.2,\quad a_{13}=3.7\ ,\quad a_{23}=3.4924$$

Hieruit vinden wij

$$(\lambda_m)_{12}=2.933\ \ldots\ldots$$
$$(\lambda_m)_{13}=2.962\ \ldots\ldots$$
$$(\lambda_m)_{23}=3.15\ \ldots\ldots$$

Een waarde voor $\lambda<2.933\ldots$ maakt dus de drie volgende vormen positief:

$$(a_1-\lambda b_1)(a_2-\lambda b_2)-(a_{12}-\lambda b_{12})^2$$
$$(a_1-\lambda b_2)(a_3-\lambda b_3)-(a_{23}-\lambda b_{23})^2$$
en
$$(a_3-\lambda b_3)(a_1-\lambda b_1)-(a_{31}-\lambda b_{31})^2$$

Voor de waarde van λ, welke

$$(a_{12}-\lambda b_{12})(a_{13}-\lambda b_{13})-(a_1-\lambda b_1)(a_{23}-\lambda b_{23})$$

positief maakt, vinden wij $\lambda>2.884\ldots$.

Voor die welke $(a_{23}-\lambda b_{23})(a_{21}-\lambda b_{21})-(a_2-\lambda b_2)(a_{31}-\lambda b_{31})$ positief

maakt vinden wij $\lambda > 2.855$, terwijl de laatste der gegeven vormen positief is binnen de grenzen van $\frac{a_{12}}{b_{12}} < \lambda < \frac{a_3}{b_3}$.

De waarde van λ, welke de voorwaarde-vergelijking gelijk 0 maakt, ligt dus tusschen 2.884 . . . en 2.933 in, en uit de gedaante dezer vergelijking blijkt dat zij dichter bij 2.933 dan bij 2.884 zal moeten liggen. Men vindt dan ook $\lambda_m = 2.9252 \ldots .$

Met behulp dezer waarde van λ_m berekent men uit de vergelijkingen van bladz. 6 de waarde van $\frac{x}{1-x-y}$ en $\frac{y}{1-x-y}$. Maar als de graad der benadering, waarmede λ_m bepaald is, niet groot is, zullen de coördinaten van het punt, waarvoor λ_m geldt, slechts onnauwkeurig bepaald zijn.

Men kan deze coördinaten echter rechtstreeks bepalen, door middel der volgende vergelijkingen:

$$\frac{a_1(1-x-y)+a_{12}x+a_{13}y}{b_1(1-x-y)+b_{12}x+b_{13}y} = \frac{a_{12}(1-x-y)+a_2x+a_{23}y}{b_{12}(1-x-y)+b_2x+b_{23}y} = \frac{a_{13}(1-x-y)+a_{23}x+a_3y}{b_{13}(1-x-y)+b_{23}x+b_3y} = \lambda$$

Men verkrijgt deze vergelijkingen door het middelpunt te bepalen van de ellips:

$$a_{xy} = \lambda\, b_{xy}$$

en uit de waarde van $f'_x = 0$ en $f'_y = 0$ de grootheid λ te elimineeren. Zoo verkrijgt men

$$\lambda = \frac{(a_1-a_{12})(1-x-y) + (a_{12}-a_2)\,y + (a_{13}-a_{23})\,y}{(b_1-b_{12})(1-x-y) + (b_{12}-b_2)\,y + (b_{13}-b_{23})\,y} =$$

$$= \frac{(a_1-a_{13})(1-x-y) + (a_{12}-a_{23})\,y + (a_{13}-a_3)\,y}{(b_1-b_{13})(1-x-y) + (b_{12}-b_{23})\,y + (b_{13}-b_3)\,y}.$$

Door de voorwaarde in te voeren, dat het middelpunt op de ellips zelve ligt verkrijgt men de gegeven vergelijkingen.

Mocht $b_{12} = \frac{b_1+b_2}{2}$, $b_{13} = \frac{b_1+b_3}{2}$ en $b_{23} = \frac{b_2+b_3}{2}$ gesteld worden, wat approximatief zal kunnen geschieden, dan vereenvoudigt zich de meetkundige plaats der middelpunten en kan zij aldus geschreven worden:

$$\frac{(a_1-a_{12})(1-x-y)+(a_{12}-a_2)x+(a_{13}-a_{23})y}{b_1-b_2} =$$

$$= \frac{(a_1-a_{13})(1-x-y)+(a_{12}-a_{23})x+(a_{13}-a_3)y}{b_1-b_3}.$$

Zij is dus, ten minste approximatief, een rechte lijn. Met de gegeven getallenwaarden, vindt men:

$$\frac{0{,}6(1-x-y)-0{,}28x+0{,}2076y}{0{,}2}=\frac{1{,}1(1-x-y)+0{,}7076x+0{,}328y}{0{,}6}$$

of

$$0{,}7\,(1-x-y)\,-\,1{,}5476\,x\,+\,0{,}2948\,y=0.$$

Met deze vereenvoudiging komt dus het bepalen der coördinaten neder op het zoeken van het snijpunt van de lijn van den tweeden graad, bijv.:

$$\frac{a_1(1-x-y)+a_{12}x+a_{13}y}{b_1(1-x-y)+b_{12}x+b_{13}y}=\frac{a_{12}(1-x-y)+a_2x+a_{23}y}{b_{12}(1-x-y)+b_2x+b_{23}y}$$

met de gegeven rechte.

In dit geval vindt men:

$$\frac{x}{1-x-y}=1$$

en

$$\frac{y}{1-x-y}=\frac{1}{2}.$$

Trouwens van de gegeven getallenwaarden waren dan ook a_{23} en a_3 zoo gekozen, dat deze eenvoudige waarden voor de coördinaten zouden voldoen.

De verplaatsing van het middelpunt der met de temperatuur varieerende ellipsen was, wegens de asymmetrie rondom het mengsel met minimum kritische temperatuur natuurlijk te verwachten.

Bij de theorie der binaire mengsels is ingevoerd moeten worden de grootheid a_{12}, waarvan de waarde niet, op nu reeds aan te geven wijze, uit de eigenschappen der componenten kan worden afgeleid. Dat bij mengsels met minimum kritische temperatuur deze grootheid niet gelijk $\sqrt{a_1a_2}$ is, maar dat zij $<\sqrt{a_1a_2}$ moet zijn volgt uit de berekening van $(\lambda_m)_{12}$ door middel der vergelijking:

$$(a_1-\lambda b_1)\,(a_2-\lambda b_2)\,-\,(a_{12}-\lambda b_{12})^2=0$$

welke dan een waarde $\lambda=0$ oplevert. Daarenboven volgt uit $a_1a_2=a_{12}{}^2$, dat $\frac{a_1}{b_1}\cdot\frac{a_2}{b_2}>\frac{a_{12}{}^2}{b_{12}{}^2}$ zou moeten zijn, daar b_1b_2 in elk geval wel kleiner dan $b_{12}{}^2$ zal zijn.

De toepassing onzer theorie op een ternair stelsel eischt dus ook de kennis van a_{12}, a_{13} en a_{23}, welke echter door de kennis der binaire stelsels gegeven moeten geacht worden. Een nieuw gegeven boven die van de binaire stelsels is dus voor het ternaire stelsel niet noodig.

Mineralogie. — De Heer SCHROEDER VAN DER KOLK biedt eene mededeeling aan namens den Heer E. H. M. BEEKMAN Mz. *„Over 't gedrag van distheen en sillimaniet op hooge temperaturen"*.

In de natuur komen drie variëteiten voor van het aluminiumsilicaat [$Al_2 Si O_5$] n. l. distheen, andalusiet en sillimaniet. Sillimaniet en andalusiet zijn rhombisch; distheen evenwel is triklien. De beide eerste dooven dus recht uit, de laatste scheef.

Volgens de proeven van VERNADSKY [1]) zou op $\pm$ 1350° distheen overgaan in sillimaniet onder warmteontwikkeling. Op dezelfde temperatuur zou ook andalusiet overgaan in sillimaniet. Als bewijs, dat ze werkelijk in sillimaniet waren overgegaan, voerde hij aan, dat de hardheden en soortelijke gewichten overeenstemden, waar deze vóór de verhitting verschilden. Daarenboven was de uitdooving van distheen recht geworden.

Zijn resultaten zijn de volgende:

Naam	S. G. vóór verhitting	S. G. na verhitting
Sillimaniet	3.045 3.286	id.
Distheen	3.54 3.48	3.15 3.20
Andalusiet	2.85	3.165

Onder leiding van Prof. J. L. C. SCHROEDER V. D. KOLK heb ik de proeven van VERNADSKY nagegaan en heb de volgende uitkomsten verkregen:

Allereerst heb ik de soortelijke gewichten nagegaan. Zooveel mogelijk zijn deze bepaald met behulp der zweefmethode. Als vloeistoffen heb ik gebruikt joodmethyleen (S. G. 3.31) en acetyleentetrabromide (S. G. 2.84). De soortel. gew. daarvan zijn bepaald met behulp van een Westphalbalans. Waar die vloeistoffen te licht waren voor de bepaling, heb ik gebruik gemaakt van een xylolareometer. De resultaten zijn als volgt:

[1]) Zie Bulletin de la Société Min. de France (1889 et 1890).

Naam	S. G. vóór verhitting	S. G. na verhitting
Sillimaniet	3.152	3.157
	3.161	3.159
Distheen	3.59	3.240
	3.56	3.236
Andalusiet	3.158	3.149
	3.158	3.150

Deze resultaten komen dus vrij wel overeen met die van VERNADSKY De uitdooving van distheen was ook na de verhitting recht geworden, echter voordat de smelttemperatuur van koper (1100° C.) bereikt was.

Wat echter niet pleitte voor den overgang in sillimaniet was de brekingsindex. Dezen heb ik bepaald op een wijze door Prof. SCHROEDER VAN DER KOLK aangegeven, n.l. met behulp van vloeistoffen met bekenden brekingsindex [1]). Als vloeistoffen heb ik gebruikt joodmethyleen ($n = 1.74$), monobroomnaftaline ($n = 1.66$), monochloornaftaline ($n = 1.64$), monojoodbenzol ($n = 1.62$) en mengsels daarvan. Den index dezer vloeistoffen heb ik bepaald met behulp van een Pulfrich met veranderlijk brekenden hoek.

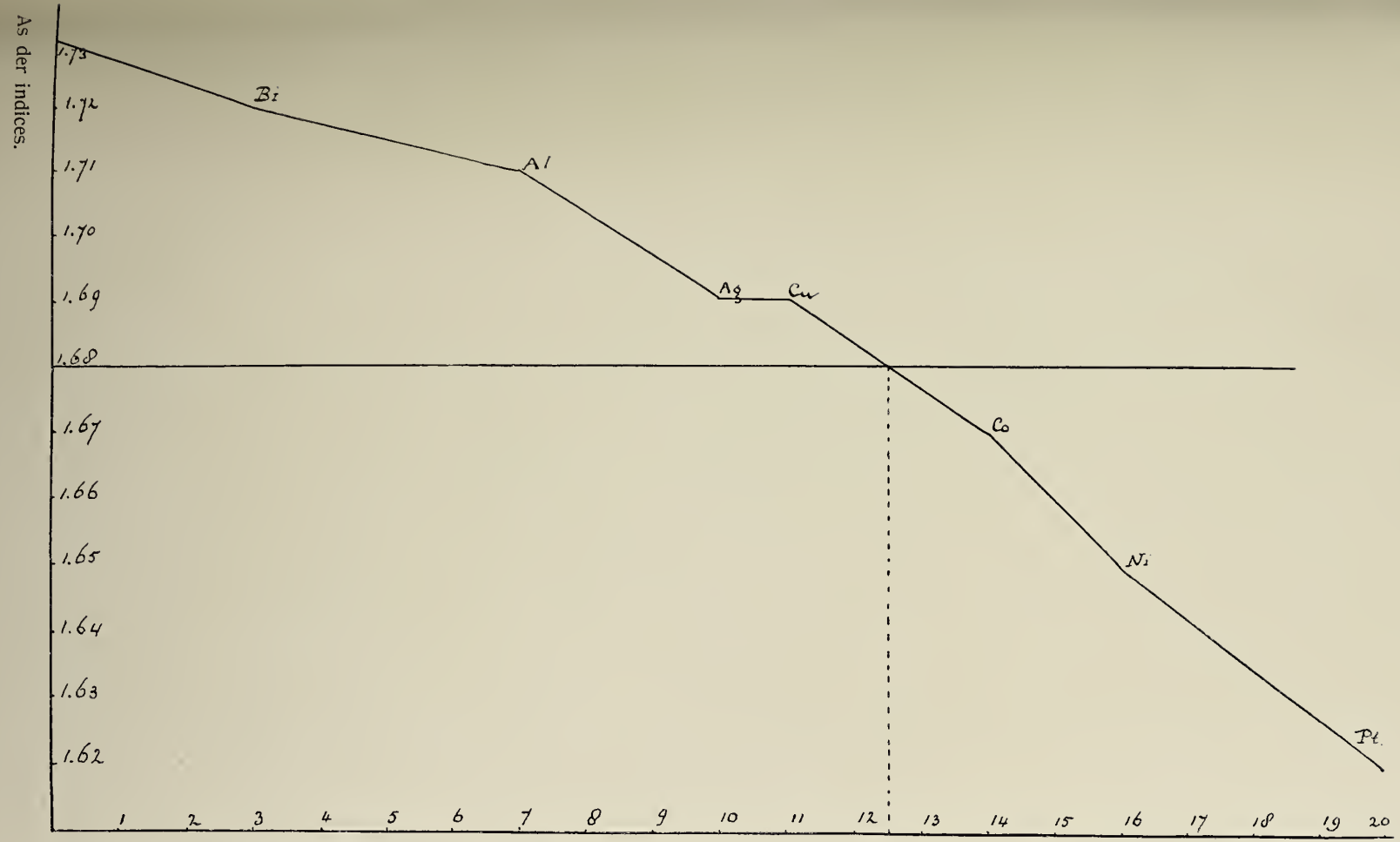
Zoo kon ik den index van zeer kleine stukjes bepalen en bovendien een nauwkeurigheid verkrijgen tot in de tweede decimaal.

Ik heb verder alleen den index bepaald in de richting der zuilas. Daar de dubbelbreking niet groot is, was dit voldoende. Deze index is de grootste daar de ellips van doorsnede met de indicatrix bij sillimaniet haar lange as in de richting der zuilas heeft. Bij distheen maakt ze er een hoek mede van $\pm$ 30° of 5°.

Vóór de verhitting was de index van sillimaniet 1.68. Deze bleef bij verhitting volkomen constant. Hetzelfde geldt voor andalusiet, welke den index 1.64 heeft. De grootste hitte, die ik aangewend heb, is die, welke verkregen wordt, wanneer men met een kunstmatig blaaspijpapparaatje [2]) in een open Bunsenvlam blaast. Zeer kleine splinters van het mineraal kon ik daardoor op zeer hooge hitte

[1]) Zie Tabellen zur mikroskopischen Bestimmung der Mineralien nach ihrem Drehungsindex van Dr. J. L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK.

[2]) Verkrijgbaar bij ALTMANN te Berlijn.


As der indices.
1.73
1.72
1.71
1.70
1.69
1.68
1.67
1.66
1.65
1.64
1.63
1.62
Bi
Al
Ag
Cu
Co
Ni
Pl
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
As der temperaturen.

brengen (waarschijnlijk 2000° C. d. i. 't smeltpunt van platina). Een platinadraad van $^1/_3$ m.M. smolt er direct in.

Als onderzoekingsmateriaal voor distheen, heb ik de blauwe variëteit (vindplaats Gängerhausen) gebruikt. Vóór de verhitting was nu de index 1.73 en na op de zooeven beschreven wijze te zijn verhit, daalde hij tot 1.62, dus ver beneden dien van sillimaniet. Was distheen werkelijk in sillimaniet overgegaan, dan moest 't den index 1.68 behouden hebben, daar sillimaniet in dezelfde vlam verhit, zijn index in 't geheel niet wijzigt. Hiermede is dus aangetoond, dat distheen bij verhitting niet in sillimaniet overgaat.

Om nu na te gaan of misschien op ± 1300° distheen den index 1.68 had, heb ik als volgt gedaan:

Verschillende stukjes distheen zijn op constante temperaturen verhit geworden. Dit geschiedde door de stukjes in aarden kroesjes samen te brengen met stukjes van verschillende metalen, waarvan de smelttemperaturen bekend waren. Door nu juist zoover te verhitten, totdat de metalen even gesmolten bleven, kon ik constante en bekende temperaturen verkrijgen. Nadat 't distheen nu zoo verhit was geworden, heb ik telkens den index bepaald en deze bleek aanhoudend te dalen. Lager dan 1,62 was hij echter niet te brengen, hoe lang de verhitting ook werd voortgezet. Op nevensgaande grafische voorstelling zijn de verschillende temperaturen en indices aangegeven. Op de eene as zijn de indices, op de andere honderdtallen van graden aangegeven. De lijn op 1.68 evenwijdig aan de as der temperaturen, stelt het verloop van den index van sillimaniet voor. Deze bleef n. l. constant. De gebroken lijn stelt het verloop van den index van distheen voor. Blijkbaar snijden deze lijnen elkaar op ± 1250° C. De onnauwkeurigheid bij 't zilver is waarschijnlijk veroorzaakt, óf door de niet volkomen nauwkeurigheid der smelttemperatuur, óf door een geringe onnauwkeurigheid in den index.

De oorzaak van dit verschijnsel is waarschijnlijk deze, dat we telkens een mengsel van stoffen hebben, waarin de een hoe langer hoe meer de overhand verkrijgt. Hiervoor pleit het meer en meer troebel worden van 't distheen, hetwelk ook door Vernadsky is waargenomen.

Bij 1,62 is 't distheen geheel overgegaan in die andere stof. 't Is daar geheel troebel.

Natuurlijk zijn er vele bezwaren tegen deze verklaring. Tot nog toe is 't mij evenwel onmogelijk geweest een andere te vinden.

Practisch kan dit verschijnsel misschien toepassing vinden bij de vervaardiging van maximumpyrometers, daar we hier na een bepaalde verhitting, een bepaalden index verkrijgen bij afkoeling.

Scheikunde. — De Heer VAN BEMMELEN doet eene mededeeling namens de Heeren L. ARONSTEIN en A. S. van NIEROP: „*Over de inwerking van zwavel op Toluol en Xylol.*

De onderzoekingen van het moleculair gewicht van de zwavel volgens de kookpuntmethode van L. ARONSTEIN en S. H. MEIHUIZEN [1]) hadden tot uitkomst, dat dit moleculair gewicht in overeenstemming gevonden werd met de formule S_8 en wel in vloeistoffen, waarvan het kookpunt tusschen 45° en 214° C. afwisselde. Alleen had de bepaling van het moleculair gewicht, wanneer toluol en xylol als oplossingsmiddelen voor de zwavel werden gebruikt, waarden gegeven, die tusschen uit de formule S_7 en S_8 berekende gelegen waren. Toen werd het vermoeden uitgesproken, dat chemische oorzaken voor deze afwijking in het spel konden zijn. In het volgende willen wij de uitkomsten mededeelen van onze pogingen, om die oorzaken op te sporen.

Inwerking van zwavel op toluol. Gedurende het koken van eene oplossing van zwavel in xylol werd toen reeds eene ontwikkeling van zwavelwaterstof waargenomen, die met loodacetaat kon worden aangetoond. Bij het koken van zwavel in toluol was eene dergelijke ontwikkeling van zwavelwaterstof niet opgemerkt. Daar de chemische inwerking van de zwavel op toluol bij het kookpunt, wanneer zij over het algemeen plaats had, waarschijnlijk van geringe beteekenis moest zijn, werd, ter voorloopige oriënteering en om de inwerking te versterken, eene oplossing van zwavel in toluol in toegesmolten buizen zoolang aan verhitting op 250° tot 300° C. onderworpen, tot dat bij afkoeling der buizen geen zwavel meer uitkristalliseerde. Dit duurde, wanneer in de buis 2 Gram zwavel en 10 Gram toluol werden samengebracht, een tiental dagen; tusschentijds werden de buizen herhaaldelijk geopend om de rijkelijk ontwikkelde zwavelwaterstof af te blazen. Het verkregen product werd van onaangetaste toluol door destillatie bevrijd; de terugblijvende kristalmassa gaf bij een voorloopig onderzoek met zekerheid de aanwezigheid van stilben, van thionessal en waarschijnlijk ook die van tolallylsulfuur te kennen. Daar buitendien de inhond der buizen een sterke mercaptaanachtige lucht verspreidde, werd vermoed, dat de inwerking op eene der volgende wijze had plaats gehad. Ten eerste kon door rechtstreeksche additie van de zwavel volgens de vergelijking:

---

[1]) Verhandelingen der Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam 1898. Eerste Sectie Deel VI n°. 3.

$$C_6 H_5 CH_3 + S = C_6 H_5 CH_2 S H$$

benzylsulfhydraat zijn ontstaan, dat onder zwavelwaterstofafsplitsing volgens de vergelijking:

$$2 C_6 H_5 C_2 H_2 S H = (C_6 H_5 CH_2)_2 S + H_2 S$$

benzylsulfide kon hebben opgeleverd, terwijl het benzylsulfide, zooals door Forst [1]) was gevonden, als eindproduct stilben, tolallylsulfuur en thionessal kon opleveren.

Ten tweede kon de zwavel volgens de vergelijking:

$$C_6 H_5 CH_3 + 2 S = C_6 H_5 C S H + H_2 S$$

thiobenzaldehyd of liever $(C_6 H_5 C S H)_x$ opgeleverd hebben, het welk [2]) volgens de vergelijking:

$$2 C_6 H_5 C S H = C_{14} H_{12} + 2 S$$

stilben en dit weder volgens de vergelijking:

$$2 C_{14} H_{12} + 3 S = C_{28} H_{20} S + H_2 S$$

thionessal kon doen ontstaan.

Om deze veronderstellingen te toetsen werden 4 Gram zwavel met ± 150 cc. toluol gedurende 120 uren aan den terugvloeikoeler gekookt, terwijl er voor gezorgd werd, dat een koolzuurstroom mogelijk ontwikkeld zwavelwaterstofgas en niet verdicht benzylsulfhydraat meevoerde en deze producten afgeven kon aan eene alkoholische oplossing van loodacetaat. Gedurende dien tijd werden wel is waar duidelijke hoeveelheden zwavellood uit de loodacetaatoplossing neergeslagen, echter geen spoor van het bekende gele loodmercaptide gevonden. Zoowel de toluoloplossing als de hieruit gekristalliseerde massa werden zorgvuldig op de aanwezigheid van benzylsulfhydraat als ook van thiobenzaldehyd onderzocht, maar hunne aanwezigheid kon, niettegenstaande er op beide stoffen scherpe reacties bestaan, niet worden aangetoond. Wel echter gelukte het uit de toluoloplossing stilben met het smeltpunt 124° C. te isoleeren en door broom in aetherische oplossing het karakterestieke stilbendibromide met het smeltpunt 235—236° C. te bereiden. Deze uitkomst wettigde het vermoeden, dat de vorming van stilben op eenvoudiger wijze had plaats gehad, dan vroeger verondersteld was en wel volgens de vergelijking:

$$2 C_6 H_5 CH_3 + 2 S = C_6 H_5 CH : CH C_6 H_5 + 2 H_2 S$$

Het in de voorloopige proeven gevonden thionessal kon dan zijn ontstaan te danken hebben aan de inwerking van zwavel op het gevormde stilben, welke volgens Baumann en Klett reeds bij 250° C.

---

[1]) Liebig's Annalen, Band 178. Bladz. 370.

[2]) Baumann & Klett. Ber. D. Chem. Ges. Band 24, Pag. 3307.

gemakkelijk plaats vindt. Nieuwe proeven, waarbij tolnol met zwavel gedurende honderden van uren in toegesmolten buizen op eene temperatuur van 200° C. werden verhit, leverden als eenig kristalliseerbaar product, maar nu in rijkelijke hoeveelheid, stilben op, dat in volkomen zuiveren toestand verkregen werd en waarvan tevens het broomadditie-product met het juiste smeltpunt werd bereid. In verband met de later vermelde uitkomsten van de inwerking van zwavel op xylol, werd echter de mogelijkheid overwogen, dat als eerste product niet het stilben, maar volgens de vergelijking:

$$2\,C_6H_5CH_3 + S = C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 + H_2S$$

dibenzyl kon zijn ontstaan en werd getracht dit zoo mogelijk af te zonderen. Daar echter zwavel, zooals uit de onderzoekingen van Radiszewski [1]) volgt, het dibenzyl zeer gemakkelijk in stilben omzet en daar ons gebleken was door opzettelijke proeven, dat dit reeds bij 200° C. geschiedt, wanneer dibenzyl in benzol opgelost met zwavel wordt verhit, terwijl tevens door ons werd aangetoond, dat die inwerking bij eene temperatuur van 140—145° C. *niet* plaats vindt, hebben wij zwavel in toluol in eene toegesmolten buis gedurende een achttal dagen op 140° C. verhit. Als eenig product werd op deze wijze naast zwavelwaterstof stilben verkregen, waarnit dus het besluit gerechtvaardigd is, dat door de inwerking op het toluol twee atomen waterstof rechtstreeks worden onttrokken en twee zoo ontstane resten C_6H_5CH tot stilben worden verdicht.

Inwerking van zwavel op p-Xylol. Wordt eene oplossing van zwavel in *p*-xylol gekookt, dan is de zwavelwaterstofontwikkeling veel duidelijker merkbaar, dan bij het koken van eene oplossing van zwavel in toluol. Werd op gelijke wijze, als bij toluol beschreven, met behulp van een koolzuurstroom het ontwikkelde gas door eene alkoholische oplossing van loodacetaat geleid, dan werd na anderhalf uur kokens een bezinksel van 16 mgr. PbS, overeenkomende met 2,1 mgr. zwavel verkregen. Ook hier was van een loodmercaptide niets te bespeuren; evenmin bevatte de xyloloplossing een mercaptaan, zooals uit het uitblijven der reactie met HgO duidelijk bleek. Er werd nu overgegaan om, analoog aan hetgeen bij toluol is medegedeeld, zwavel en *p*-xylol en wel één gram zwavel op ± 30 cc *p*-xylol in toegesmolten buizen 120 à 160 uur op 200 à 210° C. te verhitten. Bij het openen der buizen ontweek veel zwavelwaterstof en van de verkregen vloeistof werd de xylol afgedistilleerd; de terugblijvende massa werd geheel vast en bestond oogenschijnlijk uit zwavel en eene gekristalliseerde koolwaterstof. Om

[1]) Ber. D. Chem. Ges. Band 8. Pag. 758.

deze massa voor het grootste gedeelte van de zwavel te bevrijden werd de koolwaterstof in aether opgelost en deze daarna afgedestilleerd. Door omkristalliseeren uit alkohol werd spoedig eene massa verkregen, die bij 81—82° C smolt, die bij twee moleculairgewichtsbepalingen volgens de vriespuntmethode met benzol de waarden 200 en 205 gaf, die verder met H I in toegesmolten buizen verhit onveranderd bleef, met broom in aetherische oplossing geen additieproduct opleverde en identisch bleek te zijn met p.p. dimethyldibenzyl p — CH_3 C_6 H_4 CH_2. CH_2 C_6 H_4 CH_3 — p., dat Moritz & Wolffenstein [1]) door oxydatie van *p*-xylol met kaliumpersulfaat hadden verkregen.

Deze uitkomst, die niet analoog aan de uitkomst van de inwerking van zwavel op tolnol was, gaf aanleiding tot eene herhaling van de proef, die nu een gekristalliseerd product opleverde, dat in afwijking van het eerst verkregene uit een mengsel van koolwaterstoffen bleek te bestaan. Dit mengsel werd om de zwavel volledig te verwijderen met eene oplossing van Na_2 SO_3 gekookt, vervolgens in aether opgelost, deze afgedestilleerd en nu met koude alkohol behandeld. De verkregen alkoholische oplossing bevatte, zooals na herhaaldelijk omkristalliseeren bleek, wederom p.p. dimethyldibenzyl met het smeltpunt 81—82° C. Het in de koude alkohol niet oplosbare gedeelte werd in kokende alkohol opgenomen en door herhaaldelijk omkristalliseeren werd daaruit een product verkregen, dat bij 176—177° C smolt, door additie van broom in aetherische oplossing een broomproduct opleverde met het smeltpunt 208° C en identisch [1]) bleek te zijn met het p.p. dimethylstilben, p — CH_3 C_6 H_4 CH_3 CH C_6 H_4 CH_3 — p.

Deze verschillende uitkomst gaf aanleiding tot een nader onderzoek om uit te maken, waaraan zij toe te schrijven was. Het eenige verschil tusschen beide proeven had, zoover wij konden nagaan, daarin bestaan, dat deze keer de buizen verschillende malen waren opengeblazen en dus de zwavelwaterstof voor een groot gedeelte tusschentijds verwijderd was. De temperatuur, waarbij verhit was geworden, was in beide gevallen dezelfde en standvastig tusschen 200 en 210° C; ook duurde de verhitting ongeveer even lang. Het was nu mogelijk, dat oorspronkelijk in beide gevallen p.p. dimethylstilben was gevormd. Terwijl bij de eerste proef door de inwerking van tegelijkertijd gevormde en niet verwijderde zwavelwaterstof dit lichaam tot p.p. dimethyldibenzyl bijna volledig kon zijn gereduceerd en bij de tweede proef door tusschentijdsche verwijdering van de zwavelwaterstof deze reactie slechts in beperkte mate zich kon hebben doen gelden.

---

[1]) Ber. D. Chem. Ges. Band 32. Pag. 2531.

[2]) Goldsmidt & Hepp. Ber. D. Chem. Ges. Band 5. Pag. 1504.

Voor dit onderzoek werd eene oplossing van pp. dimethylstilben in benzol met zwavelwaterstof verzadigd, vervolgens in buizen gebracht, waaruit de lucht door H_2S geheel werd verdrongen en na het toesmelten der buizen gedurende 40 uren op 200° C. verhit. Uit deze buizen werd dan inderdaad naast onveranderd pp. dimethylstilben een product verkregen, dat met pp. dimethyldibenzyl identisch bleek te zijn. Hieruit bleek dus, dat onder de gegeven omstandigheden de vermoede reactie kon hebben plaats gehad.

Omgekeerd werd in eene andere buis dimethyldibenzyl met zwavel in benzoloplossing gedurende 40 uren op 200° C. verwarmd, waarbij, al was het dan ook niet in zulke hoeveelheid, dat eene volkomen zuivering mogelijk was, pp. dimethylstilben verkregen werd; althans eene koolwaterstof, die tusschen 140° en 150° C. smolt, broom addeerde en daarbij een product gaf, dat tusschen 185° en 192° C. smolt, terwijl het smeltpunt van het p.p. dimethylstilbendibromid bij 208° C. gelegen is. Uit deze proeven is het dus wel waarschijnlijk gemaakt, dat ook hier de vorming van het stilben de primaire, die van het dibenzyl de secundaire reactie is. Zekerheid is echter daaromtrent niet verkregen.

Bij herhaling der proeven van de inwerking van zwavel op *p*-xylol in toegesmolten buizen, die bij afwisseling al of niet tusschentijds werden opengeblazen, werden wel ongelijke hoeveelheden dibenzyl en stilben verkregen, maar nooit de bij de eerste proef verkregen uitkomst (bijna uitsluitende vorming van dibenzyl) weder bereikt.

Hierbij dient nog vermeld te worden, dat het p.p. dimethylstilben dikwijls in tweeërlei vormen werd verkregen. Gewoonlijk was het grofkorrelig kristallijn, soms echter bestond het uit zeer dunne en zijdeachtig glinsterende blaadjes, met een sterk paarsch fluoresceerend vermogen. Door omkristalliseeren uit alkohol bleef de oorspronkelijke vorm bij beide steeds gehandhaafd. Eenmaal gelukte het, na veel vergeefsche moeite den grofkorreligen vorm door enten in de zijdeachtige modificatie over te brengen. Het smeltpunt van beide vormen was identisch. Bij behandeling met broom in aetherische oplossing gaven beide vormen hetzelfde broomadditie-product. Om uit te maken of hier aan stereo-isomerie te denken viel, werden oplosbaarheidsbepalingen van beide modificaties in absoluten alkohol bij 25° C. gemaakt. In beide gevallen werd voor de oplosbaarheid dezelfde waarde verkregen en deze gevonden = 0.21 deel per 100 deelen alkohol. [1]) Niettegenstaande het verschil in uitzicht, dat

[1]) Elbs, Journal f. Pract. Chemie. Neue Folge Band 39. Pag. 299 en Band 47. Pag. 46, geeft voor de oplosbaarheid van p.p, dimethylstilben in alkohol bij kamertemperatuur 0.76 deel per 100 deelen oplosmiddel aan.

ook bij die oplosbaarheidsproeven behouden bleef, wordt hierdoor eene stereoisomerie zeer onwaarschijnlijk gemaakt.

Inwerking van zwavel op m-xylol. Zwavel gekookt met *m*-xylol gaf niet alleen eene belangrijk mindere ontwikkeling van zwavelwaterstof, dan bij het *p*-xylol was opgemerkt, maar de hoeveelheid H_2S bleef ook ten achter bij die, welke zwavel bij het koken met toluol voortbracht. *m*-xylol, dat gedurende geruimen tijd met zwavel gekookt was, bevatte evenmin een mercaptaan, als het op gelijke wijze behandelde toluol en *p*-xylol.

Nu werd er toe overgegaan om zwavel en *m*-xylol in toegesmolten buizen op 200° C. te verhitten. Nadat de verhitting een 70 tal uren geduurd had, was de zwavel geheel verdwenen en konden de buizen worden geopend. Er ontweken stroomen van zwavelwaterstof. Van de verkregen vloeistof werd xylol afgedestilleerd en de terugblijvende vloeibare en niet kristalliseerende massa door koking met eene oplossing van natriumsulfiet van zwavel bevrijd. Daar hierbij volgens analogie met *p*-xylol, zoowel m.m. dimethyldibenzyl als ook m.m. dimethylstilben konden zijn ontstaan en de eerstgenoemde stof volgens Vollrath [1]) en volgens Moritz en Wolffenstein [2]) eene vloeistof is, en het niet bekende m.m. dimethylstilben waarschijnlijk eene kristalliseerbare stof was, zoo werd (wel is waar te vergeefs) door overstoomen, door gefractioneerde destillatie bij atmospherischen druk en in vacuum, en door behandeling met oplossingsmiddelen, getracht eene scheiding dezer twee stoffen te bewerkstelligen. De vermoede aanwezigheid van een stilben in die vloeistof bleek echter spoedig, toen bij hare aetherische oplossing broom werd gevoegd en het geheel in een koudmakend mengsel werd geplaatst. Rijkelijk kristalliseerde nu een broomadditie-product uit. Het toevoegen van broom werd zoolang voortgezet, totdat eene geringe overmaat daarvan aanwezig was. Het uitgekristalliseerde product had na tweemaal omkristalliseeren uit xylol een standvastig smeltpunt 167—168° C. Eene broombepaling volgens Carius gaf 44.02 % Broom, terwijl voor het dimethylstilbendibromide 43.50 % wordt vereischt.

Het dibromide werd gebruikt om de koolwaterstof zelf te bereiden. Hiervoor werd het opgelost in xylol en met moleculair zilver of met natriumdraad een zestal uren aan den terugvloeikoeler gekookt. Uit de verkregen xyloloplossing werd xylol afgedestilleerd; de achterblijvende vloeistof kristalliseerde bij bekoeling en de kristal-

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1866. Pag. 489.

[2]) Ber. D. Chem. Ges. Ber. 32. Pag. 2532.

massa kon door omkristalliseeren uit alkohol gemakkelijk gezuiverd worden. De stof is uiterst moeilijk te verbranden ; de verbranding gelukte slechts, wanneer zij innig gemengd werd met loodchromaat en kaliumbichromaat. De elementairanalyse gaf de volgende uitkomst :

Gevonden . . . , ... C. 92.19 % H 7·91 %
Berekend voor $C_{16}H_{16}$. . . . C. 92.30 % H 7.70 %

Het smeltpunt was standvastig 55—56° C.

Dat de verkregen koolwaterstof werkelijk m.m. dimethylstilben was, werd aangetoond door bij hare oplossing in aether broom te voegen, waarbij onmiddellijk het dibromide uitkristalliseerde met het vroeger gevonden standvastige smeltpunt 167—168° C.

De aetherische vloeistof, waaruit door broom het dimethylstilbendibromide was neergeslagen, was natuurlijk broomhoudend en werd door behandeling met kaliloog van het vrije broom bevrijd. Na afdestilleeren van den aether, werd de vloeistof aan gefractioneerde destillatie onderworpen, waarbij echter de broomhoudende producten aanleiding gaven tot ontwijking van broomwaterstof. De in het destillaat aanwezige HBr werd door behandeling met kali verwijderd en daarop de vloeistof nog eens gedestilleerd. Toen ook dit destillaat, overgaande tusschen 298° en 302° C nog niet broomvrij bleek te zijn, werd het, in toluol opgelost, drie uur lang met natriumdraad gekookt, waardoor het broom geheel verwijderd werd. De vloeistof toonde toen een standvastig kookpunt van 298° C. Bij eene verbranding werd gevonden:

C 91.38% H. 8.64%
Berekend voor $C_{16}H_{18}$. . . . . C 91.43% H. 8.57%

Twee moleculairgewichtsbepalingen door vriespuntsverlaging in benzol gaven 201 en 199; berekend 210. Alle gegevens komen overeen met die van Vollrath en die van Moritz & Wolffenstein voor het m.m. dimethyldibenzyl opgegeven. Alleen het kookpunt werd twee graden hooger gevonden.

Hieruit blijkt dus, dat ook het *m*-xylol bij behandeling met zwavel, zoowel het stilben als het dibenzyl als inwerkingsproduct oplevert.

Om uit te maken of het stilben ook hier het eerste product was, werd het m.m. dimethyldibenzyl aan de inwerking van zwavel onderworpen door het daarnede aan den terugvloeikoeler te koken. Een onderzoek van het reactieproduct in aetherische oplossing met broom gaf niet het geringste spoor van het karakteristieke mm. dimethylstilbendibromide. Zelfs onder het mikroskoop was dit lichaam niet te ontdekken.

Hieruit meenen wij de gevolgtrekking te mogen maken, dat ook

bij de inwerking van zwavel op *m*-xylol hoogstwaarschijnlijk het eerste product is het stilben en dat het dibenzyl secundair ontstaat door reductie met zwavelwaterstof.

Wat nu de aanleiding tot dit onderzoek betreft, zoo meenen wij in deszelfs uitkomsten eene bevestiging gevonden te hebben van het vermoeden door ARONSTEIN en MEIHUIZEN in hunne verhandeling over het moleculairgewicht van de zwavel uitgesproken. Eene geringe inwerking reeds van de zwavel op toluol en op xylol moet eene afwijking in het moleculairgewicht geven in de richting zooals destijds gevonden. Een molecuul zwavel toch geeft aanleiding tot het ontstaan van 8 moleculen zwavelwaterstof en 4 moleculen stilben. Al is ook de zwavelwaterstof vluchtig en ontwijkt zij dus gedurende het koken voor het grootste gedeelte, zoo is toch de vermeerdering van het aantal moleculen, die door die inwerking ontstaat, groot genoeg, om, al heeft zij in geringe mate plaats, de gevonden afwijking te verklaren. Dat die afwijking grooter gevonden is bij het gebruik van toluol, dan bij het gebruik van *m*-xylol als oplossingsmiddel is eveneens in overeenstemming met het gevonden feit, dat de zwavelwaterstofontwikkeling bij het koken in het eerste geval sterker is dan in het tweede.

Het onderzoek van de inwerking van zwavel op *p*-xylol geschiedde door ons niet alleen, omdat het verband zou houden met de onderzoekingen van ARONSTEIN & MEIHUIZEN, (wij waren er niet zeker van, of het toen gebruikte *m*-xylol geheel vrij was geweest van *p*-xylol) maar ook om over het mechanisme van het proces en vooral over het al of niet primaire ontstaan van het stilben en de secundaire vorming van het dibenzyl meer licht te verspreiden.

Scheikundig Laboratorium der Polytechnische School.

DELFT, September 1902.

Natuurkunde. — De Heer H. A. LORENTZ biedt eene mededeeling aan over: *„De grondvergelijkingen voor electromagnetische verschijnselen in ponderabele lichamen, afgeleid uit de electronentheorie"*.

§ 1. De theorie die alle electromagnetische verschijnselen, voor zoover zij niet in den vrijen aether plaats hebben, met behulp van kleine electrisch geladen deeltjes, electronen, wil verklaren, gaat uit van tweeërlei vergelijkingen, vooreerst betrekkingen die de toestandsveranderingen in den aether bepalen, en in de tweede plaats formules

die de krachten welke de electronen van den aether ondervinden aangeven. Zij tracht vervolgens door geschikte onderstellingen omtrent de in verschillende lichamen voorkomende electronen en over de krachten die de ponderabele stof op deze deeltjes uitoefent, rekenschap te geven van de verschijnselen bij dielectrica, stroomgeleiders en magnetiseerbare stoffen. In vroegere onderzoekingen heb ik, nadat ik had aangetoond dat de wetten der electrostatica en der electrodynamica, alsmede die voor geïnduceerde electrische stroomen uit de grondformules kunnen worden afgeleid, de theorie in het bijzonder toegepast op de voortplanting van het licht in doorschijnende stoffen die zich met een standvastige snelheid door den stilstaanden aether bewegen. Ik wensch thans te doen zien hoe men voor lichamen van willekeurigen aard, die zich op deze of gene wijze bewegen, vergelijkingen kan verkrijgen, waarin niet meer van de afzonderlijke electronen sprake is, maar alleen grootheden voorkomen, die op waarneembare deelen der lichamen betrekking hebben, en dus voor bepaling langs proefondervindelijken weg vatbaar zijn.

Beschouwingen en uitkomsten waarmede het onderstaande in menig opzicht overeenkomt, ofschoon er in de wijze van behandelen veel verschil is, vindt men in de tweede uitgave van POINCARÉ's *Electricite ét Optique*.

§ 2. Ik zal, behoudens eenige wijzigingen, in de grondvergelijkingen dezelfde notatie en dezelfde eenheden bezigen als vroeger; ook stel ik mij weder voor dat de aether de electrisch geladen deeltjes doordringt, zoodat ook wat het inwendige der electronen betreft, vergelijkingen moeten worden opgesteld, die den toestand van den aether bepalen. Ter vereenvoudiging wordt aangenomen dat de electrische ladingen over *ruimten* verdeeld zijn en dat de dichtheid der lading eene doorloopende functie van de coördinaten is. Ofschoon men zich in menige toepassing zal voorstellen dat de ladingen alleen in zekere geheel van elkander gescheiden kleine ruimten voorkomen, een geval waaraan men denkt als men van „electronen" spreekt, verdient het aanbeveling, de zaak eerst iets ruimer op te vatten en zich te verbeelden dat de lading op geheel willekeurige wijze over de ruimte verdeeld is. Wij denken ons die lading aan „materie" gebonden, al staan wij ook gereed van deze geheel af te zien, en dan ook niet meer te spreken van de krachten die op de geladen materie, maar van krachten die op de ladingen zelve werken.

Wij onderstellen dat voor elk volume-element, al verandert het bij zijne beweging van grootte, de lading standvastig blijft.

Zij nu ϱ de dichtheid der lading,
$\mathfrak{v}$ de snelheid der geladen materie,
$\mathfrak{d}$ de dielectrische verplaatsing in den aether, [1])
$\mathfrak{s}$ de electrische stroom,
$\mathfrak{h}$ de magnetische kracht,
V de snelheid van het licht.

Dan is

$$Div\ \mathfrak{d} = \varrho, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + Div\ (\varrho\ \mathfrak{v}) = 0\ , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

$$\mathfrak{s} = \dot{\mathfrak{d}} + \varrho\ \mathfrak{v}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

$$Rot\ \mathfrak{h} = 4\pi\mathfrak{s}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

$$-4\pi V^2\ Rot\ \mathfrak{d} = \dot{\mathfrak{h}}\ . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (IV)$$

$$Div\ \mathfrak{h} = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (V)$$

terwijl de electrische kracht $\mathfrak{f}$, d.w.z. de kracht die per eenheid van lading op de geladen materie werkt, wordt gegeven door de vergelijking

$$\mathfrak{f} = 4\pi V^2\ \mathfrak{d} + [\mathfrak{v}\ .\ \mathfrak{l}] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (VI)$$

§ 3. Wij stellen ons thans een lichaam voor met tallooze deeltjes waarover electrische ladingen op deze of gene wijze verdeeld zijn. Konden wij den bouw daarvan en het tusschen en in de deeltjes bestaande electromagnetische veld geheel leeren kennen, met alle allicht hoogst grillige en onregelmatige veranderingen die dit veld van punt tot punt vertoont, dan zou het ons blijken dat steeds aan de vergelijkingen (I)—(V) voldaan is. Het is echter duidelijk dat een dergelijk tot in bijzonderheden afdalend inzicht in het mechanisme der verschijnselen niet te verkrijgen is. Bij al wat wij kunnen waarnemen zijn een zeer groot aantal deeltjes in het spel, en het middel om uit de medegedeelde grondvergelijkingen andere af te leiden, die waarneembare grootheden bevatten, bestaat dan ook hierin dat wij van al de in de formules voorkomende grootheden de *middelwaarden* beschouwen, die zij in eene zekere kleine ruimte hebben. De afmetingen dezer ruimte moeten zeer groot zijn in vergelijking met de onderlinge afstanden van nabij elkander liggende deeltjes en toch zoo klein dat, wanneer wij over een afstand gelijk aan zulk eene afmeting in het lichaam voortgaan, de waarneembare toestand van het lichaam slechts uiterst weinig verandert. Wij zullen

[1]) Wij stellen de dielectrische verplaatsing in den aether, den electrischen stroom en de magnetische kracht thans door kleine letters voor, om de overeenkomstige groote letters voor soortgelijke grootheden, die later worden ingevoerd, te bewaren.

een en ander uitdrukken door te zeggen dat de afmetingen *physisch oneindig klein* moeten zijn.

Wij definieeren nu de middelwaarde van eene scalaire of eene vector-grootheid A in eenig punt P met behulp van de vergelijking

$$\overline{\mathrm{A}} = \frac{1}{\mathrm{S}} \int \mathrm{A}\, d\tau, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waar S de grootte van eene het punt P bevattende physisch oneindig kleine ruimte voorstelt en de integratie over alle elementen $d\tau$ daarvan moet worden uitgestrekt. Hebben wij het grensvlak σ der ruimte S gekozen, en willen wij dan de middelwaarde voor een ander punt P' bepalen, dan gebruiken wij voor de berekening daarvan de ruimte S', die men verkrijgt, wanneer men S in de richting PP' over een afstand gelijk aan de lengte dezer lijn verschuift. Overigens behoeft de keus van den vorm en de grootte der physisch oneindig kleine ruimte aan geene andere voorwaarde te voldoen dan dat de middelwaarden, die natuurlijk nog van de ligging van het punt P afhangen, bij de verplaatsing hiervan niet meer de snelle veranderingen vertoonen, waarvan zoo even gesproken werd, dat er alleen de veel langzamere veranderingen in zijn overgebleven, die men bij de waarneembare grootheden kan opmerken. Om de gedachten te bepalen kunnen wij aannemen dat het oppervlak σ een middelpunt heeft, en dat dit met P samenvalt.

Dat nu de betrekkingen

$$\frac{\partial \overline{\mathrm{A}}}{\partial x} = \overline{\frac{\partial \mathrm{A}}{\partial x}}, \text{ enz.}, \qquad \frac{\partial \overline{\mathrm{A}}}{\partial t} = \overline{\frac{\partial \mathrm{A}}{\partial t}}$$

gelden, ziet men gemakkelijk in. Wij kunnen derhalve, wanneer wij in de vergelijkingen (I)—(V) en (1) van elken term de middelwaarde nemen, $\dot{\mathfrak{d}}$ en $\dot{\mathfrak{h}}$ door $\dot{\overline{\mathfrak{d}}}$ en $\dot{\overline{\mathfrak{h}}}$ vervangen, eveneens $\overline{Div\ \mathfrak{d}}$ door $Div\ \overline{\mathfrak{d}}$, enz.

Om nu te onderzoeken, welken vorm de vergelijkingen aldus aannemen, is het noodig, in eenige nadere bijzonderheden te treden over de deeltjes die wij in het lichaam zullen onderstellen.

§ 4. Wanneer over een deeltje electrische ladingen op deze of gene wijze verdeeld zijn, toont men gemakkelijk aan dat de electromagnetische werkingen die het op afstanden, die groot zijn in vergelijking met zijne afmetingen, uitoefent, bepaald worden door de volgende grootheden

$$\int \varrho\, d\tau, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

$$\int \varrho\, x\, d\tau, \qquad \int \varrho\, y\, d\tau, \qquad \int \varrho\, z\, d\tau, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

$$\int \varrho\, v_x\, d\tau, \qquad \int \varrho\, v_y\, d\tau, \qquad \int \varrho\, v_z\, d\tau, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$\int \varrho\, v_x\, x\, d\tau, \qquad \int \varrho\, v_x\, y\, d\tau, \qquad \int \varrho\, v_x\, z\, d\tau, \text{ enz.}, \quad . \quad . \quad (6)$$

waarin x, y, z de coördinaten van een punt van het deeltje ten opzichte van een daarin gekozen oorsprong voorstellen, terwijl $d\tau$ een volume-element is, en de integralen over de geheele uitgestrektheid van het deeltje moeten worden genomen. Wij zouden nu kunnen aannemen dat in het lichaam deeltjes voorkomen van zoodanige gesteldheid dat voor elk daarvan al deze uitdrukkingen (3)—(6) merkbare waarden hebben, maar de duidelijkheid zal er bij winnen, wanneer wij verschillende soorten van deeltjes onderstellen van zoodanigen aard dat bij elke soort eenige van die grootheden buiten beschouwing kunnen blijven.

a. Wanneer de lading van het deeltje overal hetzelfde teeken heeft zullen de werkingen die van de integralen (3) en (5) afhangen verre de overhand hebben boven die welke aan (4) en (6) beantwoorden, zoodat wij van deze laatste grootheden kunnen afzien. Zulke deeltjes, die alleen door hunne lading en door de beweging die zij in hun geheel hebben een veld teweegbrengen, denken wij ons aan het oppervlak van een geladen conductor opeengehoopt en in een metaaldraad die een stroom geleidt in beweging. Wij zullen ze *geleidingselectronen* noemen.

b. In de tweede plaats denken wij ons deeltjes die op de eene plaats eene positieve en op de andere eene even groote negatieve lading hebben, dus b. v. telkens eene vereeniging van twee electronen met gelijke en tegengestelde ladingen. Meer in het algemeen gesproken nemen wij aan dat voor deze deeltjes de uitdrukking (3) verdwijnt, maar dat (4) en (5) van 0 verschillend zijn. Wij zeggen dat zulk een deeltje *electrisch gepolariseerd* is en noemen den vector

$$\int \varrho\, \mathfrak{r}\, d\tau = \mathfrak{p}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

waarin $\mathfrak{r}$ de van den oorsprong naar het element $d\tau$ getrokken vector is, het *electrische moment* van het deeltje. Uit de onderstelling

$$\int \varrho\, d\tau = 0$$

volgt dat de vector $\mathfrak{p}$ onafhankelijk is van de ligging van den oorsprong der coördinaten.

Men ziet gemakkelijk in dat

$$\int \varrho \, x \, d\tau = \mathfrak{p}_x \text{ , enz.} \quad , \quad \int \varrho \, \mathfrak{v}_x \, d\tau = \dot{\mathfrak{p}}_x \text{ , enz.}$$

is.

Deeltjes waarin een electrisch moment kan worden opgewekt moeten wij in elk ponderabel dielectricum, misschien ook in metalen onderstellen; wij zullen de in deze deeltjes voorkomende ladingen kortheidshalve met den naam *polarisatie-electronen* aanduiden.

c. In de derde plaats verbeelden wij ons eene soort van deeltjes, waarvan eene gelijkmatig positief geladen bolvormige schil, wentelende om eene middellijn, en een stilstaanden concentrischen bol met even groote negatieve lading omsluitende, een eenvoudig voorbeeld zou zijn. Zonder ons nu aan een dergelijk voorbeeld te binden, onderstellen wij dat voor elk dezer deeltjes de integralen (3), (4) en (5) verdwijnen, dat voorts de grootheden

$$\int \varrho \, x^2 \, d\tau \text{ , } \int \varrho \, x \, y \, d\tau \text{ , } \int \varrho \, x \, z \, d\tau \text{ , enz.}$$

onafhankelijk van den tijd zijn, en dat eenige van de integralen (6) van 0 verschillend zijn. Voeren wij dan den vector

$$\frac{1}{2} \int \varrho \, [\mathfrak{r} \, . \, \mathfrak{v}] \, d\tau = \mathfrak{m} \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \, . \quad (8)$$

in, d. w. z. den vector met de componenten

$$\mathfrak{m}_x = \frac{1}{2} \int \varrho \, (y \, \mathfrak{v}_z - z \, \mathfrak{v}_y) \, d\tau, \text{ enz.,}$$

dan is het gemakkelijk aan te toonen dat

$$\int \varrho \, \mathfrak{v}_x \, x \, d\tau = 0, \quad \int \varrho \, \mathfrak{v}_x \, y \, d\tau = - \mathfrak{m}_z \text{ , } \quad \int \varrho \, \mathfrak{v}_x \, z \, d\tau = + \mathfrak{m}_y, \text{ enz. (9)}$$

Daar men kan aantoonen dat een deeltje dat aan deze onderstellingen beantwoordt, hetzelfde magnetische veld teweegbrengt als een klein magneetje met het moment $\mathfrak{m}$, spreken wij van een *gemagnetiseerd deeltje* en noemen $\mathfrak{m}$ het *magnetische moment* ervan.

Men zou voor eene lading e, die zich met de snelheid $\mathfrak{v}$ beweegt, den vector $e\mathfrak{v}$ gevoegelijk de „hoeveelheid van beweging der lading" kunnen noemen. Doet men dit, dan stelt de integraal in (8) het draaiingsmoment van de hoeveelheid van beweging der ladingen ten opzichte van den oorsprong voor. Het is duidelijk dat zoodanig moment zal bestaan wanneer er draaiende of in kringen rondloopende ladingen in het deeltje zijn, en dat dus de onderstelling dat deeltjes van den aangegeven aard voorkomen, veel overeenkomst heeft met Ampère's theorie van het magnetisme. Wij zullen de ladingen

die door hunne beweging het moment $\mathfrak{m}$ te voorschijn brengen, met den naam *magnetisatie-electronen* aanduiden.

§ 5. Bij de bepaling van de gemiddelde waarden der in (I), (II) en (1) voorkomende grootheden zullen wij gebruik maken van eenige hulpstellingen.

a. Verbeelden wij ons over eene ruimte een onmoemelijk aantal punten Q verspreid, op dergelijke afstanden van elkander als de deeltjes van een ponderabel lichaam, en zij N het aantal dezer punten per volume-eenheid. Wanneer de dichtheid der verspreiding geleidelijk van het eene punt der ruimte tot het andere verandert, zooals de waarneembare dichtheid van een lichaam kan doen, leiden wij de waarde van N, die wij aan een punt P der ruimte toekennen, uit het aantal der punten Q af, die in eene physisch oneindig kleine ruimte, waarvan P het middelpunt is, gevonden worden.

Wij trekken uit al de punten Q gelijke en gelijk gerichte vectoren $QR = \mathfrak{r}$ en beschouwen een physisch oneindig klein plat vlak $d\sigma$, met de naar eene bepaalde zijde getrokken normaal n. Wij vragen naar het aantal der vectoren QR, die door dit vlakte-element doorsneden worden, welk aantal wij positief zullen noemen wanneer de eindpunten, en negatief, wanneer de beginpunten aan de door n aangewezen zijde van $d\sigma$ liggen.

Is N overal even groot en liggen de punten Q *onregelmatig* verspreid, zooals de molekulen van eene vloeistof of een gas, dan zal het gezochte aantal hetzelfde zijn voor alle even groote en evenwijdige vlakken $d\sigma$; daaruit vindt men gemakkelijk de waarde

$$N \mathfrak{r}_n \, d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Zijn daarentegen de punten Q regelmatig gerangschikt, liggen zij b.v., in de snijpunten van een ruimtenet, zooals het in de theorieën over de kristalstructuur beschouwd wordt, en zijn de vectoren QR kleiner dan de onderlinge afstand δ der het dichtst bij elkander gelegen punten, dan kan het voorkomen, dat van eene reeks evenwijdige en gelijke vlakken sommige een zeker aantal vectoren QR snijden en andere door geen enkelen vector gesneden worden. Wij heffen dit bezwaar op door het vlakte-element op onregelmatige wijze te plooien of te golven, zoodat de afstanden, waarop het zich van een plat vlakje $d\sigma$ met de normaal n verwijdert van dezelfde orde van grootte zijn als de afstand δ. Ook dan komt men weder tot de waarde (10), als men onderstelt dat N overal even groot is.

Verandert N langzaam van punt tot punt, dan mag men nog dezelfde uitdrukking aannemen, mits men onder N de waarde in het zwaartepunt van $d\sigma$ verstaat.

b. Past men het gevondene toe op de verschillende elementen $d\sigma$ van een gesloten oppervlak σ, dan vindt men voor het verschil van het aantal n_1 der eindpunten R en het aantal n_2 der beginpunten Q, die daarbinnen liggen,

$$n_1 - n_2 = -\int N \mathfrak{r}_n \, d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Hierbij is ondersteld dat de normaal n naar buiten is getrokken.

c. Laat eene ruimte een groot aantal aan elkander gelijke deeltjes bevatten en zij q eene scalaire grootheid die in de punten A_1, A_2, . . . A_k van zoodanig deeltje de waarden $q_1, q_2, \ldots q_k$ heeft. Wij stellen ons voor, dat de ligging der punten $A_1, A_2, \ldots A_k$ en de waarden $q_1, q_2, \ldots q_k$ in elk deeltje hetzelfde zijn en dat

$$q_1 + q_2 + \ldots + q_k = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

is. De vraag is de som Σq der waarden q te bepalen voor alle punten A die binnen het boven beschouwde gesloten oppervlak σ liggen, eene som die van 0 kan verschillen omdat deeltjes door het oppervlak *doorsneden* worden.

Wij nemen in elk deeltje een oorsprong O aan (in alle op dezelfde wijze) en denken ons daar k samenvallende punten $O_1, O_2, \ldots O_k$, aan welke wij de waarden $-q_1, -q_2, \ldots -q_k$ toevoegen. Wij kunnen dan met het oog op de vergelijking (12) de punten O bij de punten A mederekenen. De vectoren $O_1 A_1$, $O_2 A_2$, . . . $O_k A_k$ noemen wij $\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \ldots \mathfrak{r}_k$. Het deel der som Σq, dat van de punten O_1 en A_1 afhangt, is nu, zooals men gemakkelijk door toepassing van de formule (11) vindt,

$$-\int N q_1 \mathfrak{r}_{1n} \, d\sigma,$$

en dergelijke uitdrukkingen kan men voor de deelen die van O_2 en A_2, O_3 en A_3, enz. afhangen, opstellen. Voert men voor elk deeltje een vector

$$\mathfrak{q} = \Sigma q \mathfrak{r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

in en stelt men

$$N\mathfrak{q} = \mathfrak{Q}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

dan wordt de gezochte som

$$-\int \mathfrak{Q}_n \, d\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Deze uitdrukking geldt ook (verg. boven onder *a*), wanneer N geleidelijk van punt tot punt verandert, en eveneens, zooals men gemakkelijk inziet, wanneer dit met den vector $\mathfrak{q}$ het geval is. In beide gevallen hangt ook de vector $\mathfrak{Q}$ van de coördinaten af. Wij

nemen nu eindelijk het oppervlak σ physisch oneindig klein [1]). Volgens eene bekende stelling mag men dan (15) vervangen door

$$-Div\ \mathfrak{Q}\ S. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

wanneer S de binnen σ liggende ruimte is.

d. In plaats van aan te nemen dat de grootheid q slechts in enkele punten van ieder deeltje wordt aangegeven, kunnen wij onderstellen dat zij voor *elk* punt van het deeltje eene waarde heeft. In dit geval, waartoe wij overgaan door het aantal der straks beschouwde punten onbepaald te laten toenemen en q door $qd\tau$ te vervangen, nemen wij aan dat voor elk deeltje de ruimte-integraal

$$\int q\, d\tau = 0$$

is. Wij vervangen de vergelijking (13), die ter bepaling van den vector $\mathfrak{q}$ diende, door

$$\mathfrak{q} = \int q\, \mathfrak{r}\, d\tau, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

over een enkel deeltje uitgestrekt, en vinden dan als wij onder $\mathfrak{Q}$ den vector (14) blijven verstaan, voor $\int q\, d\tau$, over de ruimte S binnen het gesloten oppervlak σ genomen, de waarde

$$-Div\ \mathfrak{Q}.\ S.$$

Deelt men dit door S, dan verkrijgt men, volgens de definitie van § 3, de gemiddelde waarde van q, dus

$$\overline{q} = -Div\ \mathfrak{Q}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Men overtuigt er zich gemakkelijk van dat deze vergelijking ook kan worden toegepast wanneer in de verschillende deeltjes niet dezelfde verdeeling der waarden van q gevonden wordt. Men moet dan voor elk deeltje onder $\mathfrak{q}$ den vector (17) verstaan, welke vector nu niet meer voor alle deeltjes dezelfde is, en onder $\mathfrak{Q}$ de som van alle vectoren $\mathfrak{q}$, per volume-eenheid berekend, d. w. z. men moet $\mathfrak{Q}$ definieeren door de vergelijking.

$$\mathfrak{Q} = \frac{1}{S} \Sigma\, \mathfrak{q}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

waar de som zich uitstrekt over alle deeltjes die *geheel* binnen eene physisch oneindig kleine ruimte S liggen.

e. Beschouwen wij eindelijk de middelwaarde eener grootheid q,

[1]) Wij nemen hierbij aan dat de moleculaire afmetingen zoo klein zijn dat het oppervlak σ, dat zelf reeds physisch oneindig klein is, in elementen kan worden verdeeld, waarvan de afmetingen nog veel grooter zijn dan de onderlinge afstanden der molekulen.

waarvan de integraal $(q) = \int q d\tau$, over één deeltje uitgestrekt, niet, zooals boven ondersteld werd, verdwijnt. Heeft die grootheid in alle punten van een deeltje dezelfde waarde, dan mag men klaarblijkelijk stellen

$$\overline{q} = N(q).$$

Op de omstandigheid dat het oppervlak σ sommige deeltjes doorsnijdt, waarop het straks aankwam, behoeft dan niet gelet te worden.

Is eindelijk eene grootheid q op willekeurige wijze over een deeltje verdeeld, dan berekenen wij de middelwaarde $q_1 = \frac{1}{s}(q)$ voor één deeltje (s volume daarvan) en stellen in elk punt $q - q_1 = q_2$. Men heeft dan

$$\overline{q} = \overline{q_1} + \overline{q_2}$$

en kan de middelwaarde $\overline{q_1}$ op de zooeven aangegeven wijze en de middelwaarde $\overline{q_2}$ met behulp van het onder d gezegde berekenen.

§ 6. Wij zullen thans de gemiddelde waarden der in de vergelijkingen (I), (II) en (1) voorkomende grootheden ϱ en $\varrho\,\mathfrak{v}$ berekenen; elk daarvan kan in drie deelen gesplitst worden, die resp. van de geleidings-electronen, de polarisatie-electronen en de magnetisatie-electronen afhangen. Bij de bepaling der middelwaarden zullen wij aannemen dat de beschouwde ponderabele stof eene zichtbare beweging met de snelheid $\mathfrak{w}$ heeft; wij verstaan onder $\mathfrak{v}$ de snelheid die de geladen materie bovendien nog heeft, en vervangen dus in de vergelijkingen $\mathfrak{v}$ door $\mathfrak{w} + \mathfrak{v}$, zoodat wij bij het opmaken van den gemiddelden stroom $\overline{\varrho\,\mathfrak{w}}$ en $\overline{\varrho\,\mathfrak{v}}$ te berekenen hebben.

a. Geleidingselectronen. De gemiddelde waarde van ϱ, voor zoover zij van deze electronen afhangt, noemen wij de *dichtheid der waarneembare electrische lading;* wij stellen die voor door ϱ_1.

Voor de gemiddelde waarde $\mathfrak{C}$ van $\varrho\,\mathfrak{w}$ kan men schrijven

$$\mathfrak{C} = \varrho_1 \mathfrak{w},$$

welken vector wij den *convectiestroom* noemen.

Eindelijk noemen wij den vector

$$\mathfrak{J} = \overline{\varrho\mathfrak{r}},$$

voor de geleidingselectronen berekend, den *geleidingsstroom.*

b. Polarisatie-electronen. Laat in het beschouwde lichaam tallooze electrisch gepolariseerde deeltjes voorkomen; zij $\mathfrak{p}$ het electrische moment van een daarvan en

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{S} \Sigma \mathfrak{p}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Deze vergelijking, waarin wij het somteeken opvatten evenals in (19), bepaalt een vector dien wij het *electrische moment per volume-eenheid* of de *electrische polarisatie* zullen noemen. Let men nu op de vergelijking (7) en maakt men gebruik van de uitkomsten der vorige §, dan vindt men voor de middelwaarde $\overline{\varrho}$, voorzoover deze van de polarisatie-electronen afhangt, en die wij ϱ_2 zullen noemen,

$$\varrho_2 = - Div\, \mathfrak{P}.$$

Wij merken vervolgens op dat de snelheid $\mathfrak{w}$ voor alle punten van een gepolariseerd deeltje als even groot mag beschouwd worden. Ten gevolge van $\int \varrho\, d\tau = 0$, is dus voor een enkel deeltje

$$\int \varrho\, \mathfrak{w}_x\, d\tau = \int \varrho\, \mathfrak{w}_y\, d\tau = \int \varrho\, \mathfrak{w}_z\, d\tau = 0.$$

Daaruit volgt dat men de middelwaarden $\overline{\varrho\, \mathfrak{w}_x}$, $\overline{\varrho\, \mathfrak{w}_y}$, $\overline{\varrho\, \mathfrak{w}_z}$ volgens de formule (18) mag berekenen. Dit geeft

$$\overline{\varrho\, \mathfrak{w}_x} = - Div\, (\mathfrak{w}_x\, \mathfrak{P}), \text{ enz.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Wij hebben eindelijk nog $\overline{\varrho\, \mathfrak{v}}$ te bepalen. De grootheden $\varrho \mathfrak{v}_x$, $\varrho \mathfrak{v}_y$, $\varrho \mathfrak{v}_z$ verkeeren in het geval dat aan het einde van § 5, *e* besproken werd. Men kan echter aantoonen dat men onder bepaalde omstandigheden, met name bij genoegzaam kleine waarden der snelheden $\mathfrak{v}_x$, $\mathfrak{v}_y$, $\mathfrak{v}_z$ en van de afmetingen der deeltjes, bij de bespreking dezer grootheden van de in § 5 door $\overline{\eta_2}$ voorgestelde middelwaarden mag afzien. Wij zullen dus bij de bepaling van $\overline{\varrho \mathfrak{v}}$ niet letten op de deeltjes die door het oppervlak σ doorsneden worden.

Voor een enkel deeltje is nu

$$\int \varrho\, \mathfrak{v}\, d\tau = \frac{d\mathfrak{p}}{dt}$$

en dus, wanneer wij eene physisch oneindig kleine ruimte in het oog vatten, die aan de beweging met de snelheid $\mathfrak{w}$ deelneemt, voor die ruimte

$$\int \varrho\, \mathfrak{v}\, d\tau = \frac{d}{dt} \Sigma\, \mathfrak{p}.$$

Blijkens (20) mogen wij hiervoor schrijven

$$\frac{d}{dt} (S\, \mathfrak{P}),$$

zoodat

$$\overline{\varrho\, \mathfrak{v}} = \frac{1}{S} \int \varrho\, \mathfrak{v}\, d\tau = \frac{1}{S} \frac{d}{dt} (S\, \mathfrak{P})$$

wordt.

Bij de uitvoering der differentiatie moet men hier letten op de verandering van $\mathfrak{P}$ in een punt dat met de zich bewegende materie

medegaat. Dus is, wanneer $\dot{\mathfrak{P}}$ op een vast punt der ruimte betrekking heeft,

$$\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = \dot{\mathfrak{P}} + \mathfrak{w}_x \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x} + \mathfrak{w}_y \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial y} + \mathfrak{w}_z \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial z}.$$

Daar verder

$$\frac{d\mathfrak{S}}{dt} = \mathfrak{S} \,.\, Div\, \mathfrak{w}$$

is, verkrijgt men

$$\overline{\varrho \mathfrak{v}} = \dot{\mathfrak{P}} + \mathfrak{w}_x \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial x} + \mathfrak{w}_y \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial y} + \mathfrak{w}_z \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial z} + \mathfrak{P}\, Div\, \mathfrak{w}.$$

Eindelijk vindt men, wanneer men dit met (21) vereenigt, voor de middelwaarde van den stroom, voor zoover die aan de polarisatie-electronen is toe te schrijven,

$$\dot{\mathfrak{P}} + Rot\, [\mathfrak{P} \,.\, \mathfrak{w}].$$

c. Magnetisatie-electronen. Wanneer nu ook nog gemagnetiseerde deeltjes (§ 4, *c*) in het lichaam voorkomen, dan leveren deze niet voor $\overline{\varrho}$ en $\overline{\varrho \mathfrak{w}}$, maar wel voor $\overline{\varrho \mathfrak{v}}$ eene bijdrage, die men weder met behulp van (18) kan berekenen, daar voor elk deeltje de grootheden (5) verdwijnen.

Wij vervangen vooreerst in de formules der vorige § de grootheid q door $\varrho \mathfrak{v}_x$. Dan wordt volgens (17) en (9)

$$\mathfrak{q}_x = 0, \qquad \mathfrak{q}_y = -\, \mathfrak{m}_z, \qquad \mathfrak{q}_z = +\, \mathfrak{m}_y.$$

Derhalve, wanneer wij onder $\mathfrak{M}$ het *magnetisch moment per volume-eenheid*, of de *magnetisatie* verstaan, te definieeren op eene dergelijke wijze als $\mathfrak{P}$,

$$\mathfrak{Q}_x = 0, \qquad \mathfrak{Q}_y = -\, \mathfrak{M}_z, \qquad \mathfrak{Q}_z = +\, \mathfrak{M}_y.$$

De formule (18) geeft nu

$$\overline{\varrho \mathfrak{v}_x} = \frac{\partial \mathfrak{M}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{M}_y}{\partial z},$$

met dergelijke waarden voor $\varrho \mathfrak{v}_y$ en $\varrho \mathfrak{v}_z$.

De middelwaarde van den stroom, voor zoover die van de magnetisatie-electronen afhangt, is dus

$$Rot\ \mathfrak{M}.$$

Wij zullen dezen vector den *met de magnetisatie aequivalenten stroom* noemen.

§ 7. Wij vatten nu de verschillende bijdragen voor de middelwaarde van het tweede lid van (1), d. w. z. van den stroom, samen. Stellen wij

$$\mathfrak{D} = \overline{\mathfrak{d}} + \mathfrak{P}, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (22)$$

$$\mathfrak{V} = \dot{\mathfrak{D}}, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (23)$$

en

$$\mathfrak{R} = Rot\, [\mathfrak{P} \,.\, \mathfrak{w}], \quad \ldots \ldots \quad (24)$$

dan verkrijgen wij

$$\overline{\mathfrak{s}} = \mathfrak{V} + \mathfrak{J} + \mathfrak{C} + \mathfrak{R} + Rot\ \mathfrak{M}.$$

Wij zouden deze geheele uitdrukking den stroom in het ponderabele lichaam kunnen noemen, maar overeenkomstig het spraakgebruik zullen wij den laatsten term daar niet onder begrijpen. Wij noemen den vector

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{V} + \mathfrak{J} + \mathfrak{C} + \mathfrak{R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

den *electrischen stroom*, en moeten dus

$$\overline{\mathfrak{s}} = \mathfrak{S} + Rot\ \mathfrak{M} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

stellen.

Men kan $\mathfrak{D}$ de *dielectrische verplaatsing in het ponderabele lichaam* noemen en $\mathfrak{V}$ den *verplaatsingsstroom*. De totale stroom $\mathfrak{S}$ is blijkens (25) samengesteld uit dezen verplaatsingsstroom, den geleidingsstroom $\mathfrak{J}$, den convectiestroom $\mathfrak{C}$ en den vierden vector $\mathfrak{R}$, dien wij in navolging van POINCARÉ den *Röntgenstroom* kunnen noemen, daar de electromagnetische werking van dezen stroom, die blijkens (24) alleen bestaat wanneer een gepolariseerd dielectricum zich beweegt, bij eene welbekende proef van RÖNTGEN is waargenomen.

§ 8. Om nu verder de vergelijkingen zooveel mogelijk in een bekenden vorm te brengen, stellen wij

$$\overline{\mathfrak{h}} = \mathfrak{B}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

$$\overline{\mathfrak{h}} - 4\pi\mathfrak{M} = \mathfrak{H}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

$$4\pi V^2 \overline{\mathfrak{d}} = \mathfrak{E}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

welke grootheden wij nu de *magnetische inductie*, de *magnetische kracht in het ponderabele lichaam* en *de electrische kracht in het ponderabele lichaam* zullen noemen.

De vergelijking (I) geeft, als men voor de dichtheid der waarneembare lading niet meer ϱ_1, maar ϱ schrijft,

$$Div\ \overline{\mathfrak{d}} = \varrho - Div\ \mathfrak{P},$$

dus

$$Div\ \mathfrak{D} = \varrho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I')$$

Verder leiden wij uit (1), in verband met (I) en (II) af

$$Div\ \mathfrak{s} = 0,$$

dus ook

$$Div\ \overline{\mathfrak{s}} = 0.$$

Daar, blijkens de daarvoor gevonden uitdrukking $Rot\ \mathfrak{M}$, de met de magnetisatie aequivalente stroom op zich zelf solenoidaal verdeeld is, hebben wij ook

$$Div\ \mathfrak{S} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II')$$

Uit (III) volgt, wanneer wij de waarde (26) invoeren,

$$Rot\ \mathfrak{B} = 4\pi\mathfrak{S} + 4\pi\ Rot\ \mathfrak{M},$$

dus, wegens de betrekking

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + 4\pi\mathfrak{M},$$

die uit (27) en (28) voortvloeit,

$$Rot\ \mathfrak{H} = 4\pi\mathfrak{S}\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ (III')$$

Uit (IV)

$$Rot\ \mathfrak{E} = -\dot{\mathfrak{B}}.\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ (IV')$$

en uit (V)

$$Div\ \mathfrak{B} = 0.\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ (V')$$

Deze vergelijkingen stemmen, wat hun vorm betreft, alle met bekende formules overeen en in deze overeenstemming ligt de reden, waarom wij den stroom $\mathfrak{S}$ gedefinieerd hebben door de vergelijking (25) en aan de vectoren $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{H}$ de bovenvermelde namen hebben gegeven. De vergelijkingen (27) en (28), die ter bepaling van $\mathfrak{B}$ en $\mathfrak{H}$ dienden, doen ons zien wat wij volgens de hier ten grondslag gelegde theorie in een medium met moleculaire structuur onder de magnetische kracht en de magnetische inductie te verstaan hebben.

Aan de bovenstaande vergelijkingen (I')—(V'), die voor elk lichaam gelden, moeten nu nog formules worden toegevoegd, die voor ieder lichaam in het bijzonder het verband tusschen $\mathfrak{S}$ (of $\mathfrak{D}$) en $\mathfrak{E}$, en dat tusschen $\mathfrak{B}$ (of $\mathfrak{M}$) en $\mathfrak{H}$ [1]) uitdrukken. Met de beschouwing dezer betrekkingen zal ik mij hier niet bezig houden. Ik merk alleen op dat de afleiding er van (waarbij, wat $\mathfrak{S}$ of $\mathfrak{D}$ betreft, van (VI) gebruik gemaakt moet worden) op eene beschouwing over de „moleculaire beweging" der electronen en de omstandigheden die het electrisch en magnetisch moment van een enkel deeltje bepalen, moet berusten.

Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes biedt namens Prof. Dr. J. P. Kuenen te Dundee aan eene mededeeling, getiteld: *„Kritische verschijnselen bij gedeeltelijk mengbare vloeistoffen, Ethaan en Methylalcohol.*

Eenigen tijd geleden ondernamen de Heer W. G. Robson en ik een onderzoek over de verdichtingsverschijnselen bij mengsels van twee stoffen, die in vloeistoftoestand niet in alle verhoudingen mengbaar zijn. Na het verschijnen van onze hierop betrekking hebbende

[1]) Zie Voigt, Electronenhypothese und Theorie des Magnetismus. Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 1901, Heft. 3.

verhandeling [1]) deelde Prof. VAN DER WAALS aan deze Vergadering eenige zeer belangrijke beschouwingen naar aanleiding van onze uitkomsten mede [2]) en ook in het later verschenen tweede Deel van zijn Boek over de Continuïteit [3]) worden eenige bladzijden aan de bespreking der genoemde verschijnselen gewijd. Na het verschijnen van de mededeeling van Prof. VAN DER WAALS wendde ik mij tot hem met enkele bezwaren, die zich bij de lezing bij mij hadden voorgedaan, en hij deed mij op de meest voorkomende wijze een antwoord op mijne opmerkingen toekomen. Ofschoon niet in allen deele tevreden gesteld scheen het toen onnoodig mijne beschouwingswijze openbaar te maken en besloot ik liever te wachten, totdat ik in de gelegenheid zou zijn tegelijkertijd door nieuwe proefnemingen onze kennis in het genoemde gebied te vermeerderen.

Zeer onlangs heb ik nu het onderzoek weder opgenomen en de verkregen uitkomsten, hoewel uit den aard der zaak nog bij lange niet volledig, schijnen belangrijk genoeg om nu reeds kortelijks te worden medegedeeld en in samenhang met de vroegere te worden besproken.

Om verschillende redenen, welke hier niet behoeven te worden herhaald, hadden wij onze keuze bepaald op mengsels van koolwaterstoffen met alcoholen en wel om te beginnen van ethaan met de laagste termen der alcoholenreeks. Onze uitkomsten kwamen toen in het kort op het volgende neer.

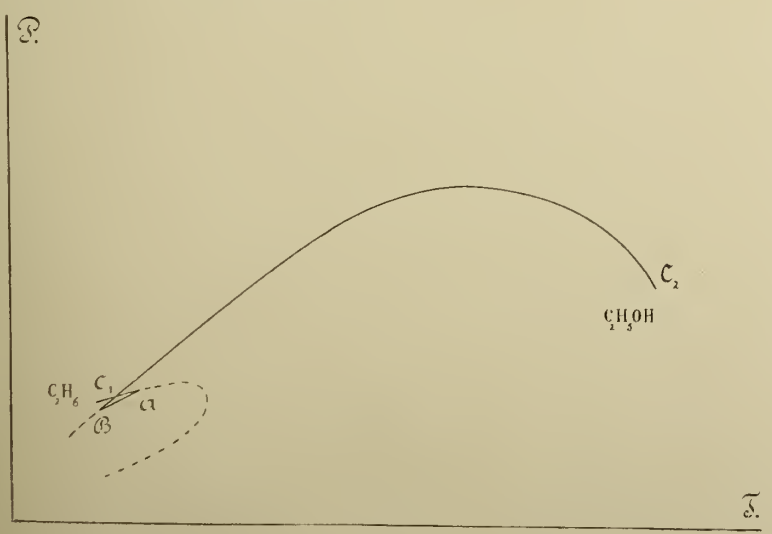


Fig 1.

[1]) Zeitschrift für Physik. Chemie 28, p. 342—365. Phil. Mag. (5) 48, p. 180—203.
[2]) Kon. Ak. van Wet. Amsterdam 25 Maart 1899.
[3]) Die Continuität etc. II. 1900. p. 184—192.

Voor mengsels met ethyl-, propyl-, isopropyl- en butyl-alcohol bestaan twee grenstemperaturen A en B (figuur 1) waartusschen drie phasen — twee vloeistoffen en damp — mogelijk zijn en overeenkomstig daarmede bestaat de plooipuntslijn uit twee takken, C_1A en C_2B; C_1 is het kritisch punt van ethaan, C_2 dat van den alcohol. Bij ethylalcohol liggen de twee punten A en B nog betrekkelijk ver uiteen: bij de hoogere termen naderen zij allengs tot elkander en bij amylalcohol werd geen vorming van twee vloeistoflagen meer gevonden; daar is dus de plooipuntslijn een doorloopende ongebroken lijn, die de beide kritische punten C_1 en C_2 op normale wijze verbindt.

Bij methylalcohol, den laagsten term der alcoholreeks, werd weder het stuk C_1A en de driephasenlijn waargenomen, maar een punt B waar beneden de vloeistoffen zich evenals bij de hoogere termen in alle verhoudingen zouden mengen, werd niet gevonden. Omtrent het beloop der plooipuntskromme, die bij C_2 het kritisch punt van methylalcohol aanvangt, bleef toen ook volkomen onzekerheid bestaan.

Prof. VAN DER WAALS' zooeven aangehaalde beschouwingen betroffen nu vooreerst de verklaring van het gedrag der eerstgenoemde groep van mengsels en dan ten tweede het afwijkend gedrag van methylalcohol en de voorspelling van het verdere beloop der verschijnselen buiten het gebied onzer waarnemingen. De proeven, die ik thans aan de Akademie wensch mede te deelen, betreffen juist dit laatste punt.

In de eerste plaats wijst Prof. VAN DER WAALS aan, hoe de twee kritische lijnen C_1A en C_2B tot één vereenigd kunnen worden door deze in het gebied der metastabiele en labiele toestanden door te trekken — dit gebied zal ik het „*theoretische*" noemen (zie fig. 1). In onze verhandeling wezen wij reeds aan, dat de waargenomen verschijnselen geheel werden verklaard door het ontstaan eener nieuwe zijplooi met plooipunt uit de hoofdplooi op het ψ-vlak en het daaraanvolgens verdwijnen van het eerste plooipunt [1]). Wanneer men nu aan de hand van de oorspronkelijke onderzoekingen van VAN DER WAALS en de verhandeling van KORTEWEG [2]) de vormveranderingen van het ψ-vlak in het theoretische gedeelte in een dergelijk geval nagaat, dan blijkt het onmiddellijk, dat men de eenvoudigste voorstelling verkrijgt door aan te nemen, dat zich bij zekere temperatuur boven T_B in het theoretische gedeelte der plooi op de spinodale lijn een gesloten plooi begint te vormen, die zich bij verlaging allengs uitbreidt, totdat een der plooipunten — het plooipunt van de eerste soort [3]) — bij A de

[1]) l. c. p. 358—359.

[2]) Arch. Néerl. 24 p. 295—368 in het bijzonder p. 316 verv.

[3]) Zie KORTEWEG 24 p. 67.

connodale lijn doorstoot en zoodoende tot de vorming der subsidiaire plooi en van den driephasen driehoek aanleiding geeft. Bij verdere temperatuursverlaging wisselt het inwendige plooipunt van partner en gaat nu met het oorspronkelijke plooipunt der hoofdplooi een kringplooi vormen: bij B begint de connodale lijn der hoofdplooi deze kringplooi te omsluiten. Men kan dan bovendien nog aannemen, dat de kringplooi zich bij nog lager temperatuur tot niets tezamen trekt [1]). Brengt men nu de geschetste veranderingen in de p-t-figuur over dan verkrijgt men de figuur, die door Prof. VAN DER WAALS uit de onze werd afgeleid. Op het belangrijke denkbeeld om de theoretische lijnen in de p-t-figuur door te trekken waren wij niet gekomen.

Nu merkt Prof. VAN DER WAALS op, dat deze uitkomst in tegenspraak is met de vroeger door hem bewezen eigenschap [2]), dat een normaal mengsel van normale stoffen wel een maximum of minimum kritische temperatuur, maar niet beide tegelijk bezitten kan. Hieraan knoopt zich een mijner bezwaren vast. Vooreerst geldt deze eigenschap alleen zoo de eenvoudige toestandsvergelijking doorgaat; maar nog geheel afgezien daarvan, is ze afgeleid voor de kritische temperatuur der ongesplitst gedachte mengsels en het moet daarom voor mogelijk gehouden worden, dat de kromme lijn voor de werkelijke kritische temperatuur d. w. z. de plooipunts-temperatuur van een normaal mengsel zoowel een minimum als een maximum vertoonen kan. Hierop antwoordt Prof. VAN DER WAALS [3]) dat in de buurt van een maximum of minimum de beide kromme lijnen zich te nauw aaneensluiten, dan dat dit mogelijk geacht moet worden. Doch deze bewijsgrond bevredigt mij niet. Immers de twee krommen raken elkander daar, waar bij de kritische temperatuur een maximum of minimum *dampspanning* bestaat, punten, waar de samenstellingen der coëxisteerende phasen gelijk worden. Doch dergelijke punten bestaan in ons geval dunkt mij niet; wel komen op de plooien een maximum of minimum voor telkens wanneer de connodale de spinodale lijn doorkruist, maar deze punten dragen een geheel ander

[1]) Of dit laatste echter het geval is, schijnt mij althans twijfelachtig. Het *ontstaan* van de kringplooi bij daling der temperatuur is wel aan geen twijfel onderhevig, daar bij zeer hooge temperatuur het oppervlak in deze buurt zeker geen abnormaliteit vertoont; maar deze voorwaarde bestaat bij lage temperatuur niet en het samentrekken van een kringplooi bij afkoeling is in tegenspraak met den algemeenen door Prof. VAN DER WAALS uitgesproken regel omtrent den invloed der temperatuur op de uitbreiding der plooien.

[2]) Arch. Néerl. 24 p. 23.

[3]) Continuität II p. 188 regel 17 van boven.

karakter dan de eerstgenoemden. De drie-phasen drukking voor mengsels van ethaan en de alcoholen ligt tusschen de drukkingen der bestanddeelen in en ik zie dus geen reden om aan te nemen, dat er nog andere maxima of minima voorkomen. Indien deze echter niet bestaan dan behoeft er geen nauwe aansluiting der twee kritische krommen in de buurt van het maximum of minimum in de kritische temperatuur te worden verwacht en ik zie dus geen reden, waarom de ongesplitste kritische lijn in de lusvorming zou moeten deelen.

Ik word in deze meening versterkt door de opmerking, dat Prof. KORTEWEG reeds in het symmetrische geval dergelijke vervormingen en abnormaliteiten in de dwarsplooi is tegengekomen en het komt mij dus voor, dat theoretisch zelfs stoffen, die de toestandsvergelijking volgen, een dergelijke plooipuntskromme met lus kunnen bezitten.

Met het bovenstaande wil ik niet zeggen, dat de ongesplitste kritische lijn geen lus zou kunnen hebben of dat ik de hypothese van Prof. VAN DER WAALS, dat hier de *abnormaliteit der alcoholen* in het spel is niet als zeer belangrijk en ook als waarschijnlijk juist beschouw; als de hypothese maar niet wordt verstaan in dien zin, dat het a priori zou kunnen worden bewezen, dat normale stoffen geen dergelijke abnormaliteit kunnen vertoonen. Maar ik herhaal: het is zeer waarschijnlijk, dat de besproken vervorming en in het algemeen de vorming van twee vloeistoflagen hoewel theoretisch — bij bijzondere waarden der constanten — mogelijk, toch in werkelijkheid alleen bij abnormale stoffen voorkomt [1])

In de p-t figuur ziet de doorgetrokken kritische lijn er nu zoo uit, dat men geneigd is met Prof. VAN DER WAALS te zeggen, dat men hier te doen heeft met een abnormaliteit in de dwarsplooi en niet met een lengteplooi. Volgens de proeven van VAN DER LEE [2]) heeft de lengteplooi bij mengsels van water en phenol een plooipunt aan de zijde der groote volumens en kan zij boven zekere temperatuur geheel onafhankelijk van de dwarsplooi optreden. Prof. VAN DER WAALS schijnt daardoor geneigd te zijn deze eigenschappen als karakteristiek op te vatten en bezwaar te hebben, om het gedeelte der plooi, dat naar de X-as gekeerd is den naam lengteplooi toe te kennen. Straks zal blijken dat aan die opvatting niet kan worden vastgehouden en daarmede vervalt althans deze grond voor het aangenomen onderscheid. Maar bestaan blijft de bijzonderheid [3]), dat

[1]) Continuität II p. 176. De mogelijkheid om een betrekking tusschen a_{12} eenerzijds en a_{11} en a_{22} anderzijds af te leiden moet ik betwijfelen.

[2]) Zeitschr. Physik. Chemie, 33, p. 622, 630.

[3]) Zie Continuiteit II p. 188.

de plooipuntslijn in het besproken geval een doorloopende lijn is, indien men namelijk over het boven aangestipte bezwaar tegen het samentrekken van het kringplooitje bij afkoeling heenstapt. Maar zelfs dan verdient het opmerking, dat tijdelijk op het ψ-vlak twee onafhankelijke plooien bestaan, de een geheel of gedeeltelijk binnen de andere en dat dus bij de beschouwing *van het ψ-vlak zelf* de tegenstelling tusschen dit geval en dat, waar een werkelijke lengteplooi bestaan zou, niet zoo sprekend is. Bovendien wordt het ontstaan der afwijking in de dwarsplooi aan dezelfde oorzaak — associatie — toegeschreven als het ontstaan eener lengteplooi; heeft men echter beide verschijnselen als openbaringen van dezelfde oorzaak leeren beschouwen, dan vermindert de neiging om een verschil in de benaming in de beide gevallen te blijven handhaven.

We voegen hieraan nog de volgende opmerking toe.

Wat de oorzaken van haar optreden aangaat, bestaat er een sprekend verschil tusschen dwarsplooi en lengteplooi. De eerste hangt in hoofdzaak samen met de bochten in de ψ-lijnen voor de afzonderlijke mengsels, de tweede met de wijze waarop deze lijnen van mengsel tot mengsel veranderen. Bij de vorming der laatsten speelt zeker wel associatie een hoofdrol. Ondanks dit duidelijk verschil zullen zich allerlei gevallen kunnen voordoen, waarin het onmogelijk zijn zal vast te stellen of men met een plooi van de eene of de andere soort te maken heeft, en of een plooipunt bij de eene of bij de andere plooi behoort. Een sterk voorbeeld hiervan zullen wij straks tegenkomen, waar de dwarsplooi met haar plooipunt allengs ongemerkt in een naar de X-as gekeerde plooi overgaat, waaraan de naam lengteplooi niet kan worden onthouden.

Beschouwen wij nu het geval van methylalcohol en ethaan. Voordat ik de nieuw verkregen uitkomsten mededeel, wil ik Prof. VAN DER WAALS' beschouwing en zijn verwachtingen in het kort bespreken. Prof. VAN DER WAALS neemt aan, dat de kritische lijn ook in dit geval een doorloopende is met een lus, die ditmaal niet naar beneden, maar naar boven gekeerd is. [1]) Tegen deze opvatting laten zich eenige bezwaren inbrengen.

De kritische lijn, aanvangende in het kritisch punt van ethaan C_1, eindigt op het praktische gedeelte van het oppervlak bij A, het eindpunt der driephasenlijn, evenals in het vorige geval, en het vervolg ervan kan dus alleen een plooipunt op het theoretische deel voorstellen, en daar bij hoogere temperatuur geen drie phasen bestaan, kan die plooipuntslijn dus ook niet meer te voorschijn komen. In

[1]) Zie figuur Kon. Ak. 25 Maart 1899 p. 5.

de figuur behoort zij dus vooreerst voorbij A geheel gestippeld zijn, in plaats van gedeeltelijk doorgetrokken, en zij kan ook niet worden geïnterpreteerd alsof ze gedeeltelijk te verwezenlijken ware. In dit geval werd de vorm der kritische lijn weder met het oog op het ongesplitste kritische punt afgeleid; hier hebben wij dan een sprekend geval, waar men met behulp van deze lijn in het geheel geen gevolgtrekking kan maken ten opzichte van de werkelijk waarneembare kritische lijn.

Met zekeren schroom waag ik het bovendien twijfel uit te spreken omtrent de juistheid van de voor dit mengsel aangenomen ombuiging der theoretische kritische lijn. Beschouwen wij n.l. het vlak bij hooge temperatuur dan bestaat zeker weder geen abnormaliteit en niets anders dan de dwarsplooi: bij afkoeling moet zich nu weder een kringplooi vormen, waarvan het eene plooipunt de hoofdplooi bij A doorstoot, om daarna zich allengs naar C_1 te bewegen. Nu is weder de driephasendrukking kleiner dan de ethaandrukking en het kringplooitje komt dus met zijn plooipunt naar de zijde der kleine volumens door de hoofdplooi heen en dit is een plooipunt van maximumdrukking. Is het dan niet het eenvoudigste om aan te nemen, dat bij het andere plooipunt op dit plooitje de laagste drukking behoort, zoodat de drukking uitgaande van dit laatste plooipunt (2de soort) eerst rijst, dan achtereenvolgens door een maximum en minimum heengaat en eindelijk in het andere plooipunt (1ste soort) haar hoogste waarde bereikt? Overeenkomstig daarmede zou dan de theoretische helft van de omgebogen lijn in de p-t-figuur, evenals bij de andere alcoholen, beneden de praktische lijn liggen. Deze onderstelling is zooveel eenvoudiger dan de tegenovergestelde, dat ik mij niet kan weerhouden haar uit te spreken: *Indien de driephasen-drukking ligt tusschen de drukkingen der bestanddeelen zoo is de theoretische kritische lijn naar beneden omgebogen, is de driephasen-drukking grooter dan die der bestanddeelen* (zooals bij ether en water [1]) *zoo is zij naar boven omgebogen.*

In de Bladzijden, welke in de Continuität aan dit mengsel worden gewijd [2]), spreekt de schrijver een verwachting uit betreffende het gedrag bij hoogere tempetatuur; afgezien van een mogelijk bestaand plooipunt aan de zijde der kleine volumens op de vloeistofplooi, is er boven de temperatuur beantwoordende aan A geen ander „praktisch" plooipunt over. Nu neemt Prof. VAN DER WAALS aan, dat deze toestand zal voortduren tot aan het kritisch punt van methyl-

[1]) KUENEN en ROBSON l. c. p. 351.

[2]) Continuität II, p. 189 verv.

alcohol, dat hier de plooi zich sluit en zich bij verdere verhooging van temperatuur samentrekt om ten slotte hetzij bij het grensvolumen, hetzij bij ontmoeting van haar plooipunt met een eventueel tweede plooipunt te verdwijnen.

Deze verwachting heeft zich bij mijn proeven niet bewaarheid en moet ook op zich zelve onwaarschijnlijk geacht worden. De vorming der lengteplooi wordt n.l. aan de abnormaliteit van methylalcohol toegeschreven. Nu is deze abnormaliteit zeker wel boven zekere temperatuur verdwenen en in elk geval in het kritisch punt voor de meeste stoffen gering. Voegt men dus eenig ethaan bij methylalcohol zoo kan men — het groote verschil tusschen de kritische temperaturen in aanmerking nemende, zelfs indien de wederzijdsche aantrekking betrekkelijk groot ware — wel niet anders verwachten, dan dat evenals bij normale stoffen de kritische temperatuur zal worden verlaagd. Toevalligerwijze is methylalcohol een stof welke bij het kritisch punt nog geassocieerd is [1]). Maar hierdoor moet de wederzijdsche aantrekking betrekkelijkerwijze nog verkleind schijnen en dit vermeerdert de waarschijnlijkheid van een verlaging der kritische temperatuur door ethaan.

Indien dit wordt toegestemd, dan moet ook de dwarsplooi op de gewone wijze bij temperatuurs*verlaging* op het ψ-vlak te voorschijn komen met het plooipunt naar de ethaanzijde gekeerd.

Nu weten wij, dat er bij lage temperatnur een vloeistofplooi bestaat en men kan dus omtrent het verdere beloop der dwarsplooi nog althans twee mogelijkheden voornitzien : 1°. het plooipunt blijft op zichzelf staan en vormt ten slotte een plooipunt van de vloeistofplooi, naar de kleine volumens gekeerd, hetwelk ook op oneindigen afstand kan verdwijnen of 2°. het plooipunt ontmoet een tweede plooipunt behoorende bij een afzonderlijke vloeistofplooi, zoodat dan de twee plooien samensmelten tot een groote plooi met of zonder afsluitend plooipunt.

De proeven hebben bovenstaande verwachtingen omtrent het beloop der kritische verschijnselen bij hooge temperatuur bevestigd, en wat het verdere beloop betreft, voorzoover zij reiken, de eerste zooeven genoemde onderstelling als de juiste doen kennen. De zoo verkregen voorstelling blijkt overeen te stemmen met een, overigens niet nader gemotiveerde, verwachting omtrent ether en water voorkomende in

---

[1]) Ramsay en Shields, o. a. Zeitschr. Physik. Chemie 15 p. 115. Het schijnt nog door niemand opgemerkt te zijn, dat de betrekkelijk hooge waarde van de kritische temperatuur van methylalcohol ook door associatie verklaard kan worden, evenals trouwens de afwijking van Kopp's wet voor het kookpunt.

de verhandeling van Prof. KORTEWEG [1]) en in eenige v-x-figuren neergelegd. Op de boven uiteengezette gronden sluit ik mij ook voor ether en water bij deze verwachting aan. *Toevoeging van ether bij water zal de kritische temperatuur althans aanvankelijk doen dalen.*

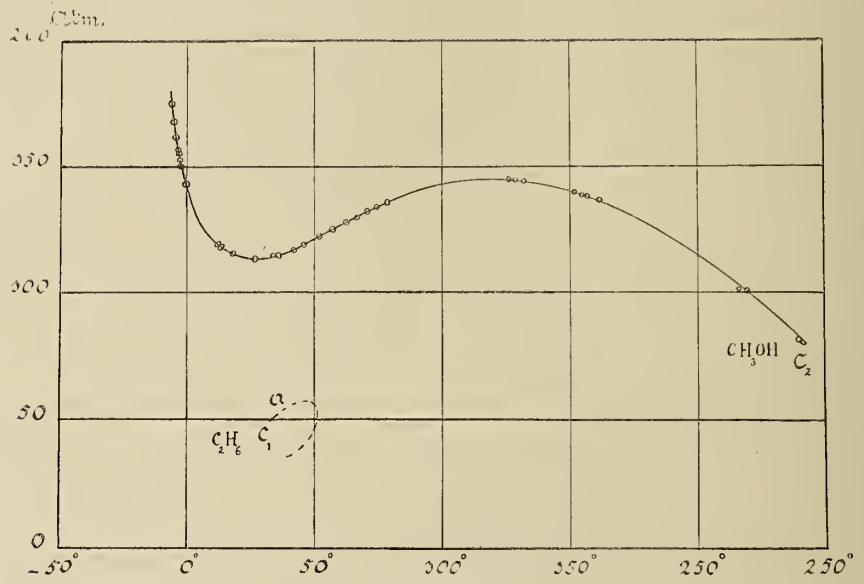


Fig. 2.

Mijn uitkomsten voor methylalcohol en ethaan zijn in figuur 2 neergelegd: ik kan mij hier niet meer dan een korte toelichting veroorloven. Uitgaande van C_2, het kritisch punt van den alcohol, loopt de kritische lijn eerst volkomen normaal, omdat de associatie nog geen genoegzamen invloed op den vorm van het oppervlak heeft. Eerst loopt zij naar boven, bereikt een maximum bij 120°, daarna buigt zij naar beneden om, blijkbaar naar het kritisch punt van ethaan neigende; maar de associatie wordt haar allengs te sterk; de hierdoor teweeggebrachte holling in het oppervlak [2]) wijzigt allengs den vorm van de plooi en doet het plooipunt tusschen 23° en 30° door een minimum drukking heengaan en dan met toenemende snelheid naar boven oploopen. Het eindstuk van de dwarsplooi verandert zoodoende zonder ondoorloopendheid in een lengteplooi; ondertusschen ontwikkelt zich het dwarsplooigedeelte bij toenadering tot het kritisch punt van ethaan: op de beschreven wijze vormt zich een hulpplooitje, dat bij t te voorschijn komt en aldus de reeds behandelde verschijnselen te voorschijn roept. Zeer waarschijnlijk heeft weer een derge-

[1]) Arch. Néerl. 24 p. 338—340.

[2]) Continuität II p. 141.

lijke uitwisseling van plooipunten plaats als bij de andere alcoholen, zoodat beneden zekere temperatuur de dwarsplooi door één samenhangende lengteplooi doorsneden wordt. Maar voor de waarneembare verschijnselen maakt dit geen verschil.

Voorzooverr de proeven konden worden voortgezet (tot 275 atmosferen) blijft de kritische lijn naar links oploopen en is er dus geen aanduiding van een ontmoeting met een ander plooipunt. Merkwaardig is de snelheid, waarmede de mengingsdrukking toeneemt.

Vergelijken wij nu de figuren voor methylalcohol en de andere alcoholen, zoo bemerkt men bij veel verschil toch een zekere overeenstemming, vooral indien men de aangenomen verdwijning van het hulpplooitje bij afkoeling laat vallen. De associatie van den alcohol tracht in beide gevallen dezelfde veranderingen in het normale mengselbeeld te voorschijn te roepen, maar de werkende oorzaken zijn blijkbaar bij methylalcohol veel sterker — de grootere associatie, wellicht een kleinere aantrekkingsconstante en de door Prof. VAN DER WAALS vermoede invloed van het kleine moleculair volumen komen hier in aanmerking. Voor deze stof blijft de plooipuntslijn buiten de dwarsplooi en buigt naar boven om, voor de andere alcoholen slaagt zij er in binnen de dwarsplooi te verdwijnen. Of zich dan vervolgens daarbinnen nog dergelijke veranderingen afspelen als bij methylalcohol op het praktische deel van het oppervlak weten wij niet. Maar in elk geval heb ik er mij van verzekerd, dat voor ethylalcohol bij verlaging van de temperatuur tot —78° geen nieuwe plooipuntslijn voor den dag komt. Ethaan en ethylalcohol blijven in alle verhoudingen mengbaar.

Methylalcohol en ethaan mengen zich door drukking. Dit tweetal vormt dus in dit opzicht het tegenstuk van phenol en water, voor welke de lengteplooi zich bij verwarming geheel van de dwarsplooi afscheidt lang voordat de kritische toestand bereikt is en haar een plooipunt toekeert. Het is echter waarschijnlijk op grond daarvan, dat bij genoegzaam hooge temperatuur de associatie verdwijnt, dat een voortzetting der proeven met phenol en water boven zekere temperatuur een afsluiting der plooi naar de zijde der X-as zal doen kennen, zooals reeds lang geleden door Prof. VAN DER WAALS uit de waarde der volumeconstanten is afgeleid. De voortzetting van mijn onderzoek met de hoogere koolwaterstoffen zal naar ik verwacht hier verder licht over verspreiden. Ether en water gedragen zich naar alle waarschijnlijkheid op dergelijke wijze als methylalcohol en ethaan.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan het vervolg van Meded. N°. 81 van het Natuurkundig Laboratorium te Leiden, getiteld: Dr. J. E. VERSCHAFFELT. *„Bijdrage tot de kennis van het ψ-vlak van* VAN DER WAALS. VII. *De toestandsvergelijking en het ψ-vlak in de onmiddellijke nabijheid van den kritischen toestand voor binaire mengsels met een kleine hoeveelheid van een der bestanddeelen."* (Vervolg). [1])

10. *De grenslijn en de connodale lijn in bijzondere gevallen.*

1. In § 7 heb ik reeds laten zien dat wanneer $m_{01}=0$ is, de grenslijn in eerste benadering een parabool wordt van den 4^{en} graad; de vergelijking van die parabool is:

$$p-p_{Tk}=\frac{m^2_{30}}{m^2_{11}}\left(m_{02}-\frac{1}{3}\frac{m_{11}\,m_{21}}{m_{30}}\right)(v-v_{Tk})^4.$$

De connodale lijn blijft echter een parabool van den tweeden graad, waarlangs $\frac{d^2x}{dv^2}=\frac{2k_{30}}{T_k k_{11}\alpha}$.

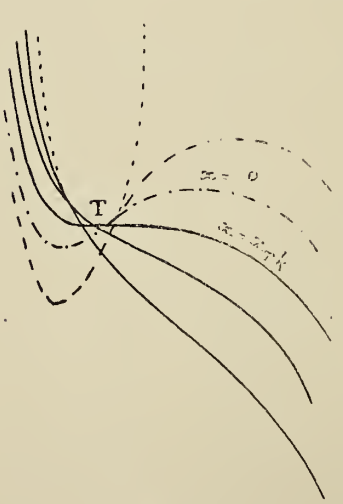


Fig. 16.

Dat dan alle isothermen elkander in één punt (p_{Tk}, v_{Tk}) snijden, zooals ik in fig. 13 (zie § 3) heb uitgedrukt, is natuurlijk alleen in eerste benadering waar [2]); nauwkeuriger is het te zeggen dat de isothermen elkaar twee aan twee snijden, en dat de lijn welke door al de snijpunten van twee opeenvolgende isothermen wordt gevormd ook door het kritisch punt (p_{Tk}, v_{Tk}) gaat; dit heb ik nu voorgesteld in fig. 16. De verbindingslijn der snijpunten omhult de isothermen; hare vergelijking vindt men door x te elimineeren uit verg. (18) en uit $\frac{\partial p}{\partial x}=0$, waarin tevens $m_{01}=0$ wordt gesteld; men vindt aldus, in eerste benadering:

$$p-p_{Tk}=-\frac{1}{4}\frac{m^2_{11}}{m_{02}}(v-v_{Tk})^2.$$

---

[1]) Zie Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., 28 Juni 1902.

[2]) Terwijl de figg. 1—12 het pv-diagram der x-lijnen voor oneindig kleine waarden van x en $T-T_k$ schematisch voorstellen door diagrammen zooals zij werkelijk zijn voor eindige waarden van x en van $T-T_k$, is dit met fig. 13 niet het geval. In deze figuur stemmen de lijnen alleen in zooverre met de werkelijkheid overeen dat zij in eerste benadering door een zelfde punt gaan. Bijgaande fig. 16 nu is behandeld als de figg. 1—12.

Deze parabool is naar boven gekromd (zooals in fig. 16) wanneer m_{02} negatief is.

2. Een tweede merkwaardig geval is dat waarin $RT_k m_{11} + m^2_{01} = 0$; dan verdwijnt namelijk de term $p_1 - p_{Tk}$ uit de uitdrukking van φ^2 (verg. 23), zoodat φ van de eerste orde wordt ten opzichte van $p_1 - p_{Tk}$. Men vindt dan:

$$\Phi = -\frac{1}{3m_{30}}\left(\frac{m_{01}m_{11}}{RT_k} + m_{21}\right)\frac{p_1 - p_{Tk}}{m_{01}} - \frac{m_{01}}{RT_k m_{30}}\left(\frac{1}{3}m_{11} - \frac{2}{5}\frac{m_{01}m_{40}}{m_{30}}\right)x_{Tk}$$

en [1])

$$\varphi^2 = \frac{m_{11}}{m_{30}}x_{Tk} - \frac{1}{m_{30}}\left(\frac{5}{2}\frac{m_{01}m_{02}}{RT_k} - \frac{1}{3}\frac{m^2_{01}m^2_{11}}{R^2T_k{}^2m_{30}} + \right.$$
$$\left. + m_{11} + m_{12} - \frac{2}{3}\frac{m_{01}m_{11}m_{21}}{RT_k m_{30}} - \frac{1}{3}\frac{m^2_{21}}{m_{30}}\right)\left(\frac{p_1 - p_{Tk}}{m_{01}}\right)^2;$$

in deze laatste uitdrukking zal ik den coëfficient van $(p_1 - p_{Tk})^2$ gemakshalve door K voorstellen.

Dit substituecrende in verg. (30) krijgen we in eerste benadering een vergelijking van den 2^{en} graad, die nu evenwel niet meer een parabool, maar een ellips of een hyperbool voorstelt. De coördinaten van het middelpunt zijn:

$$p_c = p_{Tk} \quad \text{en} \quad v_c = v_{Tk} - \frac{m_{01}}{RT_k m_{30}}\left(\frac{1}{3}m_{11} - \frac{2}{5}\frac{m_{01}m_{40}}{m_{30}}\right)x_{Tk},$$

terwijl de rechte lijnen

$$p = p_{Tk} \quad \text{en} \quad v = v_{Tk} + \Phi$$

verwante middellijnen zijn. Ten opzichte van die verwante middellijnen zijn de coördinaten der grenslijn φ en $p_1 - p_{Tk}$, zoodat de vergelijking der grenslijn ten opzichte van die assen is:

$$\varphi^2 - K(p - p_{Tk})^2 = \frac{m_{11}}{m_{30}}x_{Tk} = -\frac{k_{11}}{k_{30}}(T - T_k).$$

Zoeken we in dezelfde omstandigheden de vergelijking der commodale lijn, dan vinden we daarvoor

$$\varphi'_2 - Km^2_{01}(x - x_{Tk})^2 = -\frac{k_{11}}{k_{30}}(T - T_k),$$

t.o.v. de verwante middellijnen:

$$x = x_{Tk} \quad \text{en} \quad v = v_{Tk} + \Phi';$$

waarbij Φ' verkregen wordt door in Φ de grootheid $\frac{p_1 - p_{Tk}}{m_{01}}$ door $x - x_{Tk}$ te vervangen. Er zijn nu twee gevallen te onderscheiden.

---

[1]) In verg. (23) staat $\frac{m^2_{01}}{RT}x_{Tk}$; dat moet zijn $\frac{m^2_{01}}{RTm_{30}}x_{Tk}$.

a. $K < 0$; de vergelijkingen van grenslijn en connodale lijn stellen ellipsen voor. Vermits $k_{11} < 0$ en $k_{30} < 0$ zijn die ellipsen reëel wanneer $T < T_k$; zij liggen slechts ten deele, — in eerste benadering voor de helft —, op het reëel gedeelte ($x > 0$) van het ψ-vlak. Men vindt twee plooipunten, waarvan slechts één op het reëele ψ-vlak, en twee kritische raakpunten die met de plooipunten samenvallen (althans in den graad van benadering die hier wordt beschouwd, dat is tot in de orde $\sqrt{(T-T_k)}$; zie verg. 41); de elementen van die punten zijn:

$$x_{Tpl} = x_{Tr} = x_{Tk} \pm \frac{1}{m_{01}} \sqrt{\frac{k_{11}}{Kk_{30}} (T-T_k)}$$

$$p_{Tpl} = p_{Tr} = p_{Tk} \pm \sqrt{\frac{k_{11}}{Kk_{30}} (T-T_k)}$$

$$v_{Tpl} = v_{Tr} = v_c \mp \frac{1}{3\, m_{01}\, m_{30}} \left(\frac{m_{01}\, m_{11}}{RT_k} + m_{21} \right) \sqrt{\frac{k_{11}}{Kk_{30}} (T-T_k)}.$$

Is $T = T_k$, dan zijn grenslijn en connodale tot één punt samengedrongen, het kritisch punt der zuivere stof; en is $T > T_k$, dan is er geen grenslijn en geen connodale lijn meer.

b. $K > 0$; grenslijn en connodale lijn zijn hyperbolen; de asymptoten zijn:

$\varphi = \pm (p - p_{Tk}) \sqrt{K}$ (grenslijn) en $\varphi' = \pm m_{01} (x - x_{Tk}) \sqrt{K}$ (connodale).

Is nu $T > T_k$, dan is φ (of φ') de reëele as; alleen die tak van de hyperbool die boven de as $p = p_{Tk}$ ligt kan waargenomen worden als grenslijn; voor het geval van de connode is het alleen de tak die boven de as $x = x_{Tk}$ ligt welke waargenomen kan worden; men vindt weer twee plooipunten waarvan slechts een waarneembaar is, en waarvan de elementen door dezelfde uitdrukkingen worden gegeven als voor de ellips. Is $T = T_k$, dan bestaan grenslijn en connodale lijn uit twee rechte lijnen die elkander ontmoeten in het kritisch punt der zuivere stof, dat dus een dubbel plooipunt is. Ten slotte, als $T < T_k$ is er geen plooipunt meer; van grenslijn en connodale zijn nu twee takken waar te nemen die rechts en links van het punt p_{Tk}, v_{Tk} liggen; iedere phase van den eenen tak is coëxisteerend met een phase op den anderen.

11. *De grenslijn in het p, v, T-diagram voor een mengsel met mengverhouding x.*

Wanneer we in de vergelijking (36) van de projectie der connodale lijn op het x, v-vlak x als standvastig en T als veranderlijk beschouwen, dan drukt die vergelijking uit hoe de volumina der phasen, waarmede condensatie begint en eindigt, voor een zelfde mengsel afhangen

van de temperatuur. We kunnen haar dan ook beschouwen als de projectie op het v, T-vlak van de grenslijn op het p, v, T-oppervlak voor het mengsel met mengverhouding x.

Deze projectie schrijf ik weer in den volgenden, met (36) overeenkomenden, vorm:

$$0 = (v - v_{xk})^2 - 2\,\Phi''\,(v - v_{xk}) + \Phi''^2 - \varphi''^2, \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

waarin

$$\Phi'' = \frac{1}{2}\,(v'_2 + v'_1) - v_{xk} = \Phi' + v_{Tk} - v_{xk} = (\text{in eerste benadering})$$

$$= -\frac{1}{2m_{30}}\left[\frac{m_{01}}{RT_k}\left(\frac{m^2_{01}}{RT_k} + m_{11}\right) - \frac{2}{3}\,\frac{m^3_{01}}{R^2T_k^2} - \frac{4m_{40}}{5m_{30}}\cdot\frac{m^2_{01}}{RT_k}\right]x +$$

$$+ \frac{v_k(\alpha-\beta)}{\alpha T_k}\,(T - T_{xk}) + \frac{1}{2m_{30}}\left[\frac{m_{11}}{m_{01}}\left(\frac{m^2_{01}}{RT_k} + m_{11}\right) + \frac{2}{3}\,m_{21} -\right.$$

$$\left. - \frac{4}{5}\,\frac{m_{11}m_{40}}{m_{30}}\right]\frac{T - T_{xk}}{\alpha T_k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

en

$$\varphi''^2 = \frac{1}{4}\,(v'_2 - v'_1)^2 = \varphi'^2 = -\frac{m^2_{01}}{RT_k m_{30}}\,x + \frac{m_{11}}{m_{30}}\,\frac{T - T_{xk}}{\alpha T_k} \quad . \quad . \quad (46)$$

Hierbij kan men nog voegen:

$$\Pi'' = \frac{1}{2}\,(p'_2 + p'_1) - p_{xk} = k_{01}\,(T - T_{xk}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (47)$$

en

$$\pi'' = -\frac{m_{11}}{\alpha T_k}\,(T - T_{xk})\,\varphi'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48)$$

In eerste benadering stelt verg. (44) een parabool voor, waarvan de top de kritische raakpuntselementen bepaalt van het mengsel x. In de omstandigheden van het kritisch raakpunt is immers $v'_2 = v'_1 = v_{xr}$, zoodat $\varphi'' = 0$ en $\Phi'' = v_{xr} - v_{xk}$. Daaruit volgt [1]):

$$T_{xr} = T_{xk} - \frac{m^2_{01}}{RT_k\,k_{11}}\,x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49)$$

$$p_{xr} = p_{xk} - \frac{k_{01}m^2_{01}}{RT_k\,k_{11}}\,x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50)$$

$$v_{xr} = v_{xk} + \left[m^2_{01}\,v_k\,(\alpha-\beta) + \frac{1}{3}\,\frac{m^2_{01}}{m_{30}}\left(\frac{m_{01}m_{11}}{RT_k} + m_{21}\right)\right]\frac{x}{RT_k\,m_{11}} \quad . \quad (51)$$

Om nu hieruit de vergelijking der grenslijn in het p, v, T-diagram

[1]) Men komt tot dezelfde formules wanneer men in verg. (26) x_{Tk} door zijn waarde (17) vervangt, $T = T_{xr}$ en $x_{Tr} = x$ stelt, T_{xr} oplost en deze waarde verder in (39) en (40) substitueert.

te vinden, moeten we T in p en v uitdrukken met behulp van verg. (13).

We verkrijgen aldus:

$$0 = (v - v_{xk})^2 - 2\,\Phi'''(v - v_{xk}) + \Phi'''^2 - \varphi'''^2 \quad . \quad . \quad . \quad (52)$$

waarin

$$\Phi''' = -\frac{1}{2m_{30}}\left[\frac{m_{01}}{RT_k}\left(\frac{m^2_{01}}{RT_k} + m_{11}\right) - \frac{2}{3}\frac{m^3_{01}}{R^2T_k^2} - \frac{4}{5}\frac{m_{40}}{m_{30}}\frac{m^2_{01}}{RT_k}\right]x +$$

$$+ \frac{v_k(\alpha-\beta)}{k_{01}\alpha T_k}(p - p_{xk}) + \frac{1}{2k_{01}m_{30}}\left[\frac{m_{11}}{m_{01}}\left(\frac{m^2_{01}}{RT_k} + m_{11}\right) + \frac{2}{3}m_{21} - \frac{4}{5}\frac{m_{11}m_{40}}{m_{30}} -\right.$$

$$\left. - \frac{k_{11}m_{11}}{k_{01}}\right]\frac{p - p_{xk}}{\alpha T_k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (53)$$

en

$$\varphi'''^2 = -\frac{m^2_{01}}{RT_k m_{30}}x + \frac{m_{11}}{k_{01}m_{30}}\frac{p - p_{xk}}{\alpha T_k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (54)$$

In eerste benadering is (52) een parabool waarlangs

$$\frac{d^2p}{dv^2} = 2\frac{k_{01}m_{30}}{m_{11}}\alpha T_k = -2\frac{k_{01}k_{30}}{k_{11}}$$

evenals bij de grenslijn der zuivere stof.

De top der grenslijn is het punt van maximum-coexistentiedruk [1]). Stellen we zijn elementen voor door p_{xm}, v_{xm}, T_{xm}, dan vinden wij door $\varphi''' = 0$ en $\Phi''' = v_{xm} - v_{xk}$ te stellen,

$$p_{xm} = p_{xk} - \frac{k_{01}m^2_{01}}{RT_k k_{11}}x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (55)$$

$$v_{xm} = v_{xk} + \left[m^2_{01}v_k(\alpha-\beta) + \frac{1}{3}\frac{m^2_{01}}{m_{30}}\left(m_{21} + \frac{m_{01}m_{11}}{RT_k} - \frac{3}{2}\frac{k_{11}m_{11}}{k_{01}}\right)\right]\frac{x}{RT_k m_{11}} \quad (56)$$

$$T_{xm} = T_{xk} - \frac{m^2_{01}}{RT_k k_{11}}x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (57)$$

In eerste benadering is dus $p_{xm} = p_{xr}$ en $T_{xm} = T_{xr}$, maar

$$v_{xm} - v_{xr} = -\frac{1}{2}\frac{m^2_{01}k_{11}}{RT_k k_{01}k_{30}}x\,; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (58)$$

voor werkelijke mengsels, d. w. z. $x > 0$, is deze laatste uitdrukking steeds negatief, zoodat het kritisch raakpunt altijd gelegen is op den dalenden (rechter) tak der grenslijn (men mag hier niet spreken van vloeistoftak, omdat de top der grenslijn hier niet, zooals in het p, v, x-diagram, het plooipunt is). Dat het kritisch raakpunt zoo gelegen is hangt hiermede samen dat de kritische isotherme in dat punt de grenslijn raakt, en aangezien $T_{xr} > T_{xk}$ (altijd voor werkelijke mengsels)

---

[1]) Zie HARTMAN, *Journ. Phys. Chem.*, 5, 437, 1901.

is langs die isotherme, dus ook in 't kritisch raakpunt, voor de grenslijn $\frac{\partial p}{\partial v} < 0$. Dit komt overeen met de schematische voorstelling die KUENEN [1]) van een p, v, T-diagram voor een mengsel heeft gegeven, alsook met het experimenteele diagram dat ik in mijne dissertatie voor het mengsel: 0,95 CO_2, 0,05 H_2 heb gegeven. Niettegenstaande de kleine waarde van x, bij dit mengsel hebben termen van hooger orde blijkbaar reeds zulk een grooten invloed dat de top der grenslijn ver buiten het onderzochte gebied valt, en de grenslijn in 't kritisch raakpunt niet meer concaaf is naar de v-as toe maar convex.

De plooipuntselementen voor het mengsel met mengverhouding x vindt men door in verg. (26) T door T_{xpl} en x_{Tpl} door x te vervangen, T_{xpl} op te lossen en die waarde in (27) en (28) te substitueeren. Men vindt aldus:

$$T_{xpl} = T_k \left[1 + \frac{m^2_{01} + RT_k m_{11}}{RT_k m_{11}} \alpha x \right] = T_{xk} - \frac{m^2_{01}}{RT_k k_{11}} x \quad . \quad . \quad (59)$$

$$p_{xpl} = p_k + \left[p_k \beta + \frac{k_{01} m^2_{01}}{R m_{11}} \alpha \right] x = p_{xk} - \frac{k_{01} m^2_{01}}{RT_k k_{11}} x \quad . \quad . \quad (60)$$

$$v_{xpl} = v_{xk} + \left[m^2_{01} v_k (\alpha - \beta) + \frac{m_{01}}{2 m_{30}} \left(\frac{2}{3} m_{01} m_{21} - \frac{1}{3} \frac{m^2_{01} m_{11}}{RT_k} - m^2_{11} \right) \right] \frac{x}{RT_k m_{11}}, \quad (61)$$

welke formules na eenige herleidingen te brengen zijn in den vorm waarin KEESOM (*Comm.*, n°. 75) die reeds heeft gegeven. Uit vergg. (59) en (60) volgt nog onmiddellijk deze bekende [2]) betrekking

$$p_{xpl} - p_{xk} = k_{01} (T_{xpl} - T_{xk}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (62)$$

die trouwens, volgens de vergg. (49), (50), (55) en (57), ook geldt voor de elementen van het kritisch raakpunt en van den top der grenslijn.

Uit de plooipuntselementen van mengels van CO_2 en kleine hoeveelheden H_2 [3]) ($x = 0$, 0,05 en 0,1) bereken ik de volgende formules

$$\left.\begin{aligned} T_{xpl} &= T_k (1 - 0{,}30\, x + x^2) \\ p_{xpl} &= p_k (1 + 4{,}4\, x + 11\, x^2) \\ v_{xpl} &= v_k (1 - 0{,}40\, x - 8\, x^2) \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (63)$$

In verband met de formules (16) leid ik hier reeds uit af:

$$\frac{p_{xpl} - p_{xk}}{T_{xpl} - T_{xk}} = 1{,}66\,(1 + 2x),$$

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, XXIV, 672, 1897.

[2]) Zie v. d. WAALS, *Versl. Kon. Akad.*, Nov. 1897. Zij volgt ook onmiddellijk uit de toestandsvergelijking (13) in verband met (15), door uit te drukken dat de elementen van het plooipunt aan die vergelijking voldoen en termen van hoogere orde dan de eerste te verwaarloozen.

[3]) VERSCHAFFELT, Dissertatie, Leiden 1899.

wat goed overeenkomt met verg. (62) ($k_{01} = 1{,}61$) [1]). Gebruik makende van de waarde $k = -513$ [2]), vind ik verder dat de formules (59) en (60), op mengsels van CO_2 en H_2 toegepast, worden:

$$T_{xpl} = T_k\,(1 + 0{,}03\,x) \quad \text{en} \quad p_{xpl} = p_k\,(1 + 6{,}4\,x); \quad . \quad (63')$$

de overeenkomst met de formules (63) is dus bepaald slecht, wat Keesom (*loc. cit.*, p. 13) ook reeds heeft opgemerkt. Eenig besluit is hier evenwel niet uit te trekken; het is moeilijk aan te nemen dat de onnauwkeurigheid van de gegevens de oorzaak van deze groote afwijking zou wezen; we merken echter aan den grooten invloed dien termen van hooger orde reeds bij het mengsel $x = 0{,}05$ hebben verkregen, dat quadratische formules voor deze toetsing zeer ongeschikt moeten zijn, [3]) te meer omdat uit Keesom's berekeningen (p. 13) blijkt dat namelijk kleine wijzigingen in de waarde van α en β b. v. reeds een grooten invloed hebben op de waarden van $\frac{dT_{xpl}}{dx}$ en $\frac{dp_{xpl}}{dx}$. Nauwkeurige waarnemingen voor mengsels met nog kleiner mengverhoudingen zijn dus ten zeerste gewenscht. Aangezien de v_{xpl}, en verder de elementen van het kritisch raakpunt, minder zeker bekend zijn dan de T_{xpl} en p_{xpl}, is een vergelijking van theoretische en experimenteele waarde voor die grootheden wel nutteloos.

Uit de voorgaande vergelijkingen blijkt alweer dat in eerste benadering $p_{xpl} = p_{xr}$, $T_{xpl} = T_{xr}$ en

$$v_{xpl} - v_{xr} = -\frac{1}{2}\frac{m_{01}}{RT_k m_{30}}\left(\frac{m^2_{01}}{RT_k} + m_{11}\right)x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (64)$$

Het plooipunt kan dus rechts of links van het kritische raakpunt liggen; voor positieve x heeft men namelijk:

	$m_{01} > 0$	$m_{01} < 0$
$RT^2_k\,k_{11}\,\alpha > m^2_{01}$	$v_{xpl} < v_{xr}$; r. c. I	$v_{xpl} > v_{xr}$; r. c. II
$RT^2_k\,k_{11}\,\alpha < m^2_{01}$	$v_{xpl} > v_{xr}$; r. c. II	$v_{xpl} < v_{xr}$; r. c. I

Ligt het plooipunt links van het kritisch raakpunt, dan kan het nog rechts of links van den top liggen, d. w. z. op den dalenden of op den stijgenden tak der grenslijn. Het ligt namelijk, volgens (58) en (64)

[1]) Zie overigens Keesom, *loc. cit.*, p. 14.

[2]) Afgeleid uit $\frac{RT_k}{p_k v_k}\frac{\partial^2 \pi}{\partial \omega \partial \tau} = -32{,}2$ (Keesom, p. 12).

[3]) Door ook nog de elementen voor $x = 0{,}2$ in te voeren (zie Verschaffelt, *Arch. Néerl.*, (2), 5, 649 enz., 1900 en Keesom, *loc. cit.* p. 12) worden ze zeker niet geschikter.

1. rechts van het kritisch raakpunt wanneer m_{01} en $\frac{m^2_{01}}{RT_k} + m_{11}$ hetzelfde teeken hebben,

2. tusschen kritisch raakpunt en top wanneer

$\frac{k_{01}}{k_{11}}\left(\frac{m^2_{01}}{RT_k} + m_{11}\right) > m_{01} > 0$ of $0 > m_{01} > \frac{k_{01}}{k_{11}}\left(\frac{m^2_{01}}{RT_k} + m_{11}\right)$, en

3. links van den top wanneer

$m_{01} > \frac{k_{01}}{k_{11}}\left(\frac{m^2_{01}}{RT_k} + m_{11}\right) > 0$ of $0 > \frac{k_{01}}{k_{11}}\left(\frac{m^2_{01}}{RT_k} + m_{11}\right) > m_{01}$.

In het p, v, T-diagram heeft het plooipunt geen meetkundige beteekenis.

Door uit te drukken dat de elementen van kritisch raakpunt en plooipunt aan verg. (44) voldoen vinden we, in tweede benadering:

$$T_{xpl} - T_{xr} = -\frac{1}{4}\frac{m^2_{01}}{RT_k k_{30} k_{11}}\left(\frac{m^2_{01}}{RT_k} + m_{11}\right)^2 x^2 \quad . \quad . \quad . \quad (65)$$

Deze uitdrukking is steeds negatief dus is steeds $T_{xr} > T_{xpl}$, wat trouwens volgens de beteekenis van het kritisch raakpunt noodzakelijk is. Evenzoo vinden we, met behulp van verg. (52):

$$p_{xpl} - p_{xr} = \frac{1}{2}\frac{k_{01}}{k_{11}}\frac{m^2_{01}}{RT_k k_{30}}\left(\frac{m^2_{01}}{RT_k} + m_{11}\right)\left[\frac{m_{01}k_{11}}{k_{01}} - \frac{1}{2}\left(\frac{m^2_{01}}{RT_k} + m_{11}\right)\right]x^2 . \quad (66)$$

12. *De condensatie.*

De lijn die de betrekking aangeeft tusschen druk en volumen gedurende de condensatie, de zoogenaamde experimenteele isotherme, strekt zich uit tusschen de twee punten p'_1, v'_1 en p'_2, v'_2 (eind- en beginpunt der condensatie) maar kan men ook buiten die twee punten verlengd denken, hoewel zij daarbuiten alleen nog een mathematische beteekenis heeft; buiten die twee punten zou namelijk de hoeveelheid van een der phasen negatief wezen. Om de vergelijking der experimenteele isotherme te vinden, moeten we bij ieder volumen den druk zoeken waaronder de twee phasen, waarin het mengsel zich splitst, coëxisteeren. Daartoe keer ik terug tot de projectie op het x, v-vlak (§ 8) van het ψ-vlak dat bij de temperatuur T behoort. Zijn v_1, x_1 en v_2, x_2 de phasen waarin het mengsel x zich splitst wanneer het volume v bereikt is ($v_2 > v > v_1$), dan ligt het punt v, x op de rechte lijn die de punten v_1, x_1 en v_2, x_2 met elkander verbindt, en men heeft dus deze betrekking:

$$\frac{v - v_{Tk} - \Phi}{x - x_{Tk} - \Xi} = \frac{\varphi}{\xi} \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (67)$$

waarin Φ, Ξ, φ en ξ dezelfde beteekenis hebben als in § 5. Is verder p_1 de druk waaronder de twee phasen x_1 en x_2 coëxisteeren, dan

krijgen we de vergelijking der experimenteele isotherme door in verg. (67) de grootheden Φ, Ξ, φ en ξ in p_1 uit te drukken, met behulp der vergg. (22), (23), (24) en (25).

Dat deze experimenteele isotherme door de twee punten v'_1, x en v'_2, x gaat volgt onmiddellijk uit de wijze waarop hare vergelijking is afgeleid; men ziet het ook door substitutie van v'_1, x'_1 — of v'_2, x'_2 — in de plaats van v, x, waarbij dan tevens v_1, x_1 door v'_1, x'_1 — of v_2, x_2 door v'_2, x'_2 — vervangen moet worden.

Door achtereenvolgende benaderingen brengt men (67) in den vorm:

$$p_1 = p_{Tk} + m_{01}(x - x_{Tk}) - \frac{m^2_{01}}{RT_k}(v - v_{Tk})\,x + \ldots; \quad . \quad . \quad (68)$$

gaan we niet verder dan de drie eerste termen, dan is dat de vergelijking van een rechte lijn, dus van de rechte die de twee phasen verbindt waarmede condensatie begint en eindigt. In verband met (18) vinden we, termen van hoogere orde verwaarloozende,

$$p - p_1 = m_{11}(v - v_{Tk})(x - x_{Tk}) + \frac{m^2_{01}}{RT_k}(v - v_{Tk})\,x + m_{30}(v - v_{Tk})^3,$$

en dit kan volgens (33) geschreven worden:

$$p - p_1 = k_{30}(v - v_{Tk})[(v - v_{Tk})^2 - \varphi'^2].$$

In dezen vorm zien we dat de experimenteele isotherme de theoretische snijdt in drie punten [1]), nl. $v = v_{Tk} + \varphi'$, $v = v_{Tk} - \varphi'$ en $v = v_{Tk}$ (alles in eerste benadering); de twee eerste punten zijn de punten waar condensatie begint en eindigt (Φ' is hier verwaarloosd als van hoogere orde zijnde dan φ'), het derde ligt tusschen de twee eerste in.

Wanneer $v_{Tk} + \varphi' > v > v_{Tk}$, d. w. z. bij het begin der condensatie, is $p > p_1$ en de theoretische isotherme ligt boven de experimenteele; is $v_{Tk} > v > v_{Tk} - \varphi'$, d. i, bij het einde der condensatie, is $p > p_1$ en ligt de experimenteele isotherme het hoogst [2]); dit is hier trouwens een noodzakelijk gevolg van den s-vorm der theoretische isotherme, en de benaderde rechtlijnigheid van de experimenteele.

Volgens de thermodynamica moeten de twee oppervlakken, ingesloten door de theoretische en de experimenteele isotherme, aan elkander gelijk zijn [3]), d. w. z.:

$$\int_{v'_1}^{v'_2} (p - p_1)\,dv = 0.$$

of

---

[1]) Zie daaromtrent Hartman, Comm., n°. 56; Journ. Phys. Chem., 5, 450, 1901.

[2]) Dit wordt hier alleen bewezen voor mengsels met kleine mengverhouding. Voor een algemeen bewijs zie Kuenen, Zeitschr. f. Physik. Chem., XLI, 46, 1902.

[3]) Het is aan Blümcke, die deze stelling eerst in 1890 (Zeitschr. f. physik. Chem., VI, p. 157) vermeldt, ontgaan dat ze reede voorkomt in een verhandeling van v. d. Waals in 1880 (Verh. Kon. Akad., Bd, 20, p. 23).

$$\int_{-\varphi'}^{+\varphi'} (p-p_1)\, d\,(v-v_{1k}) = 0,$$

en dit volgt werkelijk uit den vorm dien we zooeven voor $p-p_1$ hebben gevonden. Dit is echter alleen bewezen voor de termen die we hierbij hebben beschouwd; het bewijs moet natuurlijk ook voor termen van hoogere orde geleverd kunnen worden.

13. *Het p, T diagram.*

a. De dampspanningslijn der zuivere stof. We hebben reeds gevonden (verg. 11), in eerste benadering:

$$p_1 = p_k + k_{01}\,(T-T_k).$$

Aangezien k_{01} positief is, stijgt deze rechte lijn, en eindigt in het punt p_k, T_k. T_k is een maximumtemperatuur, zoodat die lijn in het derde kwadrant ligt ($S'O$, fig. 17.)

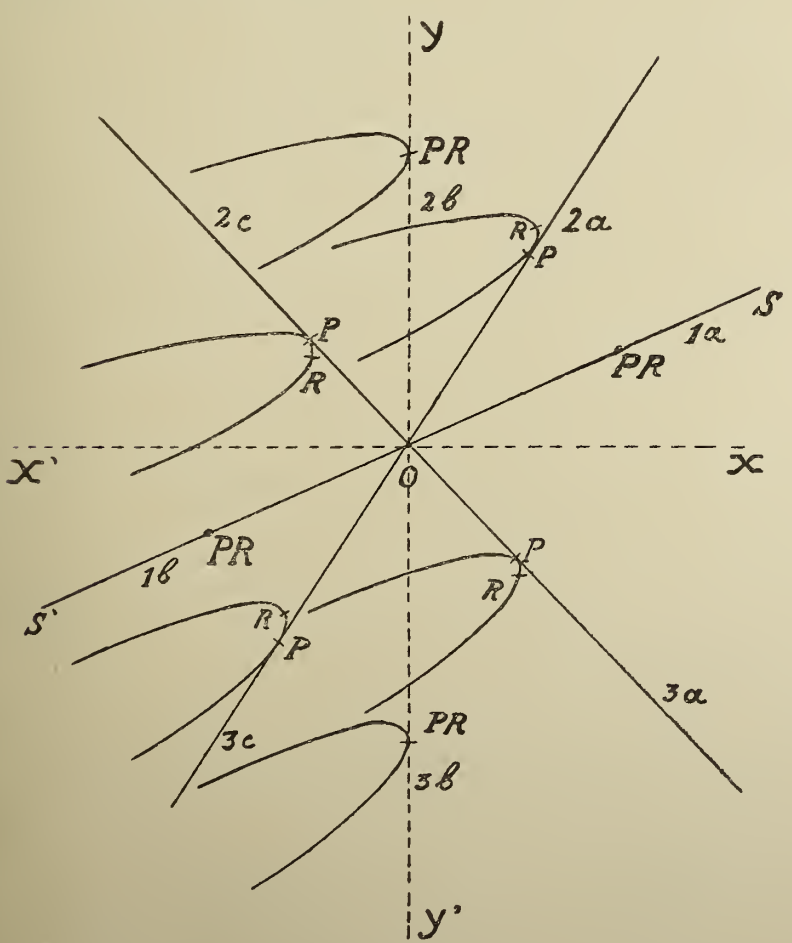


Fig. 17.

b. De plooipuntslijn. Volgens verg. (27) is

$$p_{Tpl}=p_k+\left[p_k\beta-\frac{m^3{}_{01}}{m^2{}_{01}+RT_k m_{11}}\right]\frac{T-T_k}{\alpha T_k}=p_k+\left(k_{01}-\frac{RT_k k_{11} m_{01}}{m^2{}_{01}+RT_k m_{11}}\right)(T-T_k)$$

Deze lijn kan alle mogelijke richtingen hebben. Beschouwen we alleen werkelijke mengsels ($x>0$), dan strekt ze zich slechts aan één kant van het punt p_k, T_k uit, nl. aan dien welke overeenkomt met zoodanige T-waarden, dat $T-T_k$ en $m^2{}_{01}+RT_k m_{11}$ hetzelfde teeken hebben (volgens verg. 26').

Omtrent de ligging der plooipuntslijn hebben we nu de volgende gevallen te onderscheiden:

1. $m_{01}=0$. $p_{Tpl}=p_k+k_{01}(T-T_k)$, het begin der plooipuntslijn ligt dus in het verlengde van de dampspanningslijn der zuivere stof of valt er mede samen naar gelang $T>T_k$ of $T<T_k$, d.w.z. volgens (26') naar gelang α positief of negatief is. In het eerste geval ($1a$) ligt de plooipuntslijn dus in het 1e kwadrant (OS fig. 17), in het tweede geval ($1b$) in het 3e kwadrant (OS'). We hebben reeds opgemerkt dat de plooipuntselementen van een mengsel dan samenvallen met de kritische elementen die het mengsel hebben zou, als het homogeen bleef; het mengsel verhoudt zich dus als een zuivere stof. Dit is het geval $\frac{\partial^2\Psi}{\partial x\,\partial v}=0$ dat reeds door VAN DER WAALS [1]) werd behandeld; in dat geval is er een mengsel, — hier moet het de zuivere stof zelve wezen, — waarvoor de dampspanning een maximum of een minimum is, en werkelijk volgt uit de uitdrukking voor p_1-p_{Tk} in dat geval [2]) dat $\left(\frac{\partial p_1}{\partial x_1}\right)_{x_1=0}=0$.

2a. $m_{01}>0$ en $m^2{}_{01}+RT_k m_{11}>0$. $\frac{dp_{Tpl}}{dT}>k_{01}$, zoodat de plooipuntslijn gelegen is binnen den hoek SOY omdat $T-T_k$ ook positief moet zijn.

2b. $m_{01}>0$ en $m^2{}_{01}+RT_k m_{11}=0$, $\frac{dp_{Tpl}}{dT}=\pm\infty$, en het begin der plooipuntslijn valt samen met OY [3]).

Dit is dus het tweede bijzondere geval door v. d. WAALS onderzocht in het verloop der plooipuntslijn, namelijk dat waarin er een maximum of minimum plooipuntstemperatuur is, hier de kritische tem-

---

[1]) Arch. Néerl., (1), 30, 266, 1896.

[2]) Zie vorige mededeeling, p. 267; in eerste benadering is $\Xi=x_1$.

[3]) Niet met OY' want, aangezien in dit geval $p_{Tk}-p_k$ en x_{Tk} oneindig klein zijn t. o. v. $p_{Tpl}-p_k$ en x_{Tpl} (§ 10,2), is volgens (29) $p_{Tpl}-p_k=m_{01}x$, zoodat voor $x>0$, $p_{Tpl}>p_k$.

peratuur der zuivere stof. Werkelijk is in dit geval (§ 10,2), omdat $p_{Tk}-p_k$ van hoogere orde is dan $p_{Tpl}-p_k$,

$$T-T_k = \frac{Kk_{30}}{k_{11}}(p_{Tpl}-p_k)^2$$

dus $\left(\frac{dT_{pl}}{dp_{Tpl}}\right)_k = 0$. $T > T_k$, d. w. z. T_k is een minimum-plooipuntstemperatuur, wanneer $K > 0$; dit is het geval waarin grenslijn en connodale lijn hyperbolen zijn (mengsels van het derde type van HARTMAN). En $T < T_k$, d. w. z. T_k is een maximum, wanneer $K < 0$; in dit geval zijn grenslijn en connodale ellipsen (mengsels tweede type).

2*c*. $m_{01} > 0$ en $m^2_{01} + RT_k m_{11} < 0$. $\frac{dp_{Tpl}}{dT} < k_{01}$, en aangezien $T-T_k$ ook negatief moet zijn ligt de plooipuntslijn in den hoek $S'OY$.

3*a*. $m_{01} < 0$ en $m^2_{01} + RT_k m_{11} > 0$, $\frac{dp_{Tpl}}{dT} < k_{01}$ maar $T-T_k > 0$ dus in den hoek SOY'.

3*b*. $m_{01} < 0$ en $m^2_{01} + RT_k m_{11} = 0$. De plooipuntslijn begint volgens OY' [1]). Zie overigens 2*b*.

3*c*. $m_{01} < 0$ en $m^2_{01} + RT_k m_{11} < 0$. $\frac{dp_{Tpl}}{dT} > k_{01}$ maar $T-T_k > 0$, dus in den hoek $S'OY'$.

Hiernit blijkt dat $\frac{dp_{Tpl}}{dT}$ alle mogelijke waarden kan aannemen. Volgens v. d. WAALS [2]) is dit evenwel niet het geval en zou b.v. de omstandigheid $\frac{dp_{Tpl}}{dT} = \frac{pk}{T_k}$ zich nooit kunnen voordoen. Men bedenke echter dat deze regel van v. d. WAALS niet berust op uitsluitend thermodynamische gronden, maar ook nog op bijzondere aannamen omtrent den vorm der toestandsvergelijking, wat natuurlijk overeenkomt met bijzondere betrekkingen tusschen de hier ingevoerde coëfficiënten, en het is natuurlijk altijd mogelijk dat de numerische waarden der coëfficiënten zoodanig zijn dat één of meer der hier beschouwde gevallen uitgesloten zijn.

c. De kritische raakpuntslijn. In eerste benadering is $p_{Tr} = p_{Tpl}$, zoodat de kritische raakpuntslijn in eerste benadering met de plooipuntslijn samenvalt en de beschouwingen onder *b* ook op die lijn toepasselijk zijn. Verder leert ons verg. (43) dat in tweede benadering

---

[1]) $p_{Tpl} < p_k$ voor $x > 0$; zie noot 3 pag. 338.

[2]) Arch. Néerl., (2), 2, 79, 1898.

$$p_{Tr}-p_{Tpl}=-\frac{1}{4}\frac{m^3{}_{01}k^2{}_{11}}{RT_k m_{30}(m^2{}_{01}+RT_k m_{11})}(T-T_k)^2,$$

waarnit volgt dat de kritische raakpuntslijn boven de plooipuntslijn ligt wanneer m_{01} en $m^2{}_{01}+RT_k m_{11}$ hetzelfde teeken hebben; dit is zoo in de gevallen $2a$ en $3c$ van zooeven, dus in de hoeken SOY en $S'OY'$. In de andere gevallen ligt de raakpuntslijn het laagst. Verder vallen de twee lijnen ook in tweede benadering samen wanneer $m_{01}=0$ en zelfs wanneer $m^2{}_{01}+RT_k m_{11}=0$. $\left(\frac{dp_{Tpl}}{dT}=\frac{dp_{Tr}}{dT}=\pm\infty\right)$ niettegenstaande in dat geval $p_{Tr}-p_{Tpl}$ niet nul is in tweede benadering.

d. De grenslijnen. Deze ligging der kritische raakpuntslijn t. o. v. de plooipuntslijn komt overeen met de ligging van het kritisch raakpunt t. o. v. plooipunt op de grenslijnen, die ik in fig. 17 overdreven heb voorgesteld. In tweede benadering zijn die grenslijnen parabolen die de plooipuntslijn raken en in het kritisch raakpunt een verticale raaklijn hebben, maar in eerste benadering vallen ze samen met de middellijn die verwant is aan verticale koorden, en waarvan de vergelijking is, volgens (47)

$$p=p_{xk}+k_{01}(T-T_{xk})=p_{xpl}+k_{01}(T-T_{xpl}).$$

Die rechte lijnen loopen dus evenwijdig met de dampspanningslijn der zuivere stof en eindigen, op de plooipuntslijn, in het plooipunt van het mengsel waartoe ze behooren.

14. *Vervolg van § 9: het kritisch raakpunt.*

De Heer Keesom had de vriendelijkheid mij mede te deelen dat men bij de toepassing van de door hem in Med. N°. 75 gevolgde, en zoo gemakkelijk tot de kennis van de constanten van het plooipunt voerende, methode op de bepaling van de constanten van het kritisch raakpunt op moeilijkheden stuit. Hij heeft echter, langs den door mij in § 9 ingeslagen weg, de constanten van het kritisch raakpunt ook kunnen afleiden uit de formule[1]), door Korteweg gegeven in zijne mededeeling: „Ueber Faltenpunkte, Wien. Sitz. Ber. Bd. 98, p. 1154, 1889" en wel als volgt. In de vergelijking voor de connodale lijn:

$$x''=-2\frac{e_5}{d_3}v''^2 \qquad \text{(verg. 8 l. c.)},$$

waarin:

---

[1]) Men overtuigd zich het eenvoudigst ervan dat het oneindig worden van c_1 in formule (4) van Korteweg op de gegeven afleiding niet van invloed is, door op te merken dat het gebied waarover de reeks ontwikkeling wordt toegepast oneindig klein is ten opzichte van x_{Tpl}.

$$x'' = x' - m\,v'$$
$$v'' = v' \qquad \text{(verg. 38 l. c.)}$$

als :

$$x'_s = x - x_{Tpl}$$
$$v' = v - v_{Tpl}$$

en m bepaald wordt uit :

$$m\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}\right)_{vT} + \left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x\partial v}\right)_T = 0 \qquad \text{(verg. 34)},$$

de diff. quotienten genomen voor het plooipunt, zoodat voor een stof met een kleine hoeveelheid bijmengsel, bij eerste benadering :

$$m = \frac{1}{MRT_k}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} x_{Tpl}\,,$$

kan men van termen van hoogere orde afziende, volgens verg. 39 stellen :

$$d_s = -\frac{1}{2MRT_k}\left\{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^2_{vT} + MRT_k\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x\partial v}\right)_T\right\}$$
$$e_s = -\frac{1}{24}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_{xT}.$$

Gebruik makende van de eigenschap dat voor het raakpunt $\frac{dx}{dv} = 0$ moet zijn, geeft dit :

$$v_{Tr} - v_{Tpl} = 3\,\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}}{(MRT_k)^2.\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)}\left\{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^2_{vT} + MRT_k\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x\partial v}\right)_T\right\} x_{Tpl}$$

en

$$x_{Tr} - x_{Tpl} = \frac{3}{2}\,\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^2_{vT}}{(MRT_k)^3.\ \frac{\partial^3 p}{\partial v^3}}\left\{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^2_{vT} + MRT_k\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x\partial v}\right)\right\} x^2{}_{Tpl}\,.$$

Zoodat voor $x = 0$: $\frac{dx_{Tr}}{dT} = \frac{dx_{Tpl}}{dT}$, of $\frac{dT_{xr}}{dx} = \frac{dT_{xpl}}{dx}$, waaruit gemakkelijk afgeleid wordt dat dan ook $\frac{dp_{xr}}{dx} = \frac{dp_{xpl}}{dx}$, zoodat in het pT-diagram raakpuntslijn en plooipuntslijn elkander in de uiteinden raken. Men vindt verder dat bij dezelfde x:

$$T_{xr} - T_{xpl} = \frac{3}{2}\,\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^2_{vT}}{(MRT_k)^4.\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v\partial T}\right)}\left\{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^2_{vT} + MRT_k\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x\partial v}\right)_T\right\} x^2.$$

waarna $p_{xr} - p_{xpl}$ gemakkelijk te vinden is.

Voert men evenals in Meded. N°. 75 (Zittingsversl. Nov. 1901) de

wet van de overeenstemmende toestanden in, dan vindt men:

$$v_{Tr} - v_{Tpl} = 3\, C_4\, v_k \frac{\beta - \alpha\left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\right)}{C^3{}_4\left(\frac{\partial^3 \pi}{\partial \omega^3}\right)}\left[\left\{\beta - \alpha\left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\right)\right\}^2 - C_4\, \alpha\left(\frac{\partial^2 \pi}{\partial \omega \partial \tau}\right)\right] x$$

$$T_{xr} - T_{xpl} = \frac{3}{2} \frac{\left\{\beta - \alpha\left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\right)\right\}^2}{C^3{}_4\left(\frac{\partial^3 \pi}{\partial \omega^3}\right) \cdot C_4\left(\frac{\partial^2 \pi}{\partial \omega \partial \tau}\right)}\left[\left\{\beta - \alpha\left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\right)\right\}^2 - C_4 \alpha\left(\frac{\partial^2 \pi}{\partial \omega \partial \tau}\right)\right]^2 x^2.$$

Plantenphysiologie. — De Heer Lobry de Bruyn biedt eene mededeeling aan van den Heer Th. Weevers: *„Onderzoekingen over Glukosiden in verband met de stofwisseling der plant"*.

Het doel van dit onderzoek was, bij enkele planten na te gaan, of het gehalte aan glukosiden constant blijft tijdens de ontwikkeling of niet; en in het laatste geval te onderzoeken welke voorwaarden deze veranderingen bepalen.

Het maakte tevens een onderwerp van studie uit, op welke wijze deze veranderingen plaats grepen: of daarbij transport qua glukoside optrad, of splitsing was te constateeren en in welke componenten deze laatste geschiedde.

De onderzoekingen werden voornamelijk verricht met Salix species en Aesculus hippocastanum L.; daarnaast Gaultheria procumbens L. en Fagus sylvatica L. aan een voorloopige studie onderworpen.

De glukosiden, die hierbij ter sprake zullen komen, zijn salicine voor de Salix species, gaultherine voor Gaultheria en Fagus, aesculine benevens chemisch nog niet gedefinieerde glukosiden voor Aesculus hippocastanum.

Wat salicine betreft, werden de quantitatieve bepalingen op de volgende wijze verricht. Uit de te onderzoeken deelen werd de salicine geheel uitgetrokken met kokend water en het extract behandeld met basisch loodacetaat. De overmaat hiervan werd weggenomen door dinatriumphosphaat en de dan verkregen vloeistof op een bepaald volume gebracht. Hierin werden nu twee suikerbepalingen gedaan, de eene vóór, de andere na 48-urige inwerking van emulsine. Voorproeven met zuivere salicine hadden geleerd, dat deze zóó volledig gesplitst werd; de vermeerdering der reductie na inversie, alleen viel toe te schrijven aan de uit salicine gevormde glukose [1]).

[1]) Voor inversie reduceert een salicine-oplossing ook bij koken niet, evenmin doet dit de, door inversie naast glukose ontstaande, saligenine.

Uit deze vermeerdering der glukose [1]) viel dan het gehalte aan salicine te berekenen.

Aantoonen der aanwezigheid van salicine in verschillende deelen der plant geschiedde volgens dezelfde methode; dan werd echter de vloeistof na inversie uitgeschud met aether, opdat hierin saligenine zou overgaan. Deze stof is aan de physische eigenschappen zijner kristallen en het met broomwater te verkrijgen broomsubstituut benevens zijn koperzout gemakkelijk te herkennen. Aantoonen der salicine in het weefsel zelf gelukte niet, de methode vroeger door THEORIN [2]) gebezigd nl. toevoegen van geconcentreerd zwavelzuur bleek onuitvoerbaar, leverde foutieve resultaten.

Bij de genoemde Salix soort is salicine aanwezig in de schors der takken, doch niet in het hout; jonge knoppen zijn er rijk aan, evenals de assimileerende bladen. In jonge vruchtbeginsels komt zij voor, is bij rijping echter verdwenen.

Hoewel een inverteerend enzym niet te extraheeren viel, bleek 't toch noodzakelijk de deelen direct in kokend water te dooden, daar anders belangrijke veranderingen in het salicinegehalte optraden. Zoo verdween bijv. uit de schors bij langzaam drogen 25 pCt.

De nu volgende serie van bepalingen, dienend om het salicinegehalte tijdens het uitloopen te onderzoeken, geschiedden met één exemplaar om individueele verschillen buiten te sluiten.

De totale hoeveelheid in verschillende opeenvolgende stadia aanwezig werd berekend, door als object van vergelijking te nemen een tak met een bepaald aantal zijknoppen. Het gewicht van de verschillende deelen dezer tak gecombineerd met de procentische waarden van het salicinegehalte in overeenkomstige deelen van hetzelfde individu in de opeenvolgende stadia, gaven de totale hoeveelheid salicine dezer tak in die stadia. [3]).

Vergeleken werden alleen takken zonder geslachtsorganen daar die met katjes zich anders gedroegen [4]).

Takjes van $1^1/_2$—4 mM. diameter (hout en schors samen).

24 Maart	3.2 pCt.	[5])
17 April	2	"
21 Mei	0.4	"

[1]). De suikerbepalingen geschiedden volgens de methode v. SCHOORL.

[2]) Zie Theorin Öfversigt af Kongl Vetenskaps. Akademiens Förhandlingen 1884. No. 5. Geconcentreerd H_2SO_4 geeft met salicine een roodkleuring.

[3]) In overeenkomstige deelen van één individu was een gelijk gehalte.

[4]) Het salicine gehalte is in katjesdragende takken lager dan in katjeslooze op een zelfde tijdstip, de salicine vermindert sneller.

[5]) Deze procentische waarden zijn berekend op 't drooggewicht.

Tak v. 4—8 mM. diameters (schors alleen: daardoor is het gehalte dus hooger).

24 Maart 4.1 pCt.
17 April 2.8 „
21 Mei 2.1 „

Voor Salix Helix L. waren de cijfers voor takschors.

24 Maart 4.4 pCt.
17 April 2.7 „

Het gehalte aan glukose schommelt een weinig, stijgt echter niet boven 0.5 pCt.; het zetmeelgehalte is hoog, vermindert bij het uitloopen van 9.5 pCt. tot 6 pCt.

In de jonge knoppen is voor het uitloopen bij Salix purpurea 4.4 pCt., bij Salix Helix 6.2 pCt. Deze hoeveelheid neemt tijdens 't uitloopen sterk af, verdwijnt bij S. purpurea zelfs totaal (17 April) om dan weer met beginnende assimilatie snel te stijgen tot 3.7 pCt in bladen, 3 pCt. in jonge loten (21 Mei).

Van de absolute hoeveelheid salicine in een tak met 300 knoppen verdween van 24 Maart tot 17 April ± 36 pCt.
„ 17 April „ 21 Mei nog ± 18 „
terwijl de voor 21 Mei reeds begonnen assimilatie weer nieuwe had doen ontstaan.

Proeven met afgesneden takken in het donker [1]) in water geplaatst, toonden het volgende:

Na vorming van wortels, spruiten tal van lange geëtioleerde loten uit, verbruikend bij hun ontwikkeling naast het zetmeel ook een groot quantum der in de schors aanwezige salicine (± 70 pCt.).

De jonge loten bevatten in den beginne een hoog gehalte 7.2 pCt., voortdurend neemt dit nu echter af; de absolute hoeveelheid per 100 jonge loten berekend daalt eveneens:

per 100 jonge loten van 18 mM. lengte is 28 mG. salicine
„ „ „ „ „ 125 „ „ „ 15 „ „

Deze bedragen zijn gering in verhouding tot de totaal verbruikte hoeveelheid ± 330 mG. per 100 loten.

Bij het uitloopen der jonge knoppen werd daarin aangetroffen saligenine, de takken waren direct gedood in kokend water, het extract na bekoelen uitgeschud met aether; enzymwerking was dus hierbij buitengesloten. Dat een splitsing der salicine aan het verbruik zou voorafgaan, wordt door het vinden van saligenine zeer waarschijnlijk; de hoeveelheid ervan is echter zoo gering, dat indien de

[1]) Het waren takken v. 6—10 m.M. diameter, de jonge loten ontstonden uit slapende knoppen.

ontleding van salicine in den aangeduiden zin mocht verloopen, en aan het verbruik een splitsing voorafgaan, saligenine slechts een tusschenstadium kan zijn. Of de aromatische helft verdwijnt als zoodanig, òf een andere aromatische stof moet het definitieve product der splitsing zijn.

In de jonge, normaal zich ontwikkelende bladen treedt na een oogenblik van afwezigheid spoedig salicine weer op, te verwachten is dat deze toename in verband moet staan met, te danken zijn aan de assimilatie, daar geëtioleerde loten het niet vertoonen. Teneinde te constateeren of inderdaad de bladen de plaats der nieuwvorming waren en het licht hierbij een rol speelde, werd vergeleken het gehalte aan salicine vóór en na verdonkering.

Het gehalte der bladen werd bepaald 's avonds ná zonsondergang en 's morgens vóór zonsopgang (bij één exemplaar). Eveneens werden 's avonds bladen gehalveerd, de eene helft met bladnerf aan de plant gelaten, de andere geanalyseerd [1]). Den volgenden morgen werd dan de nog overgebleven bladhelft afgesneden van de nerf en eveneens geanalyseerd. Mits een voldoend aantal 100 à 200 bladen gehalveerd werd was een vergelijking volkomen door te voeren.

Bij een kleinbladig exemplaar per 100 bladhelften

's avonds 8 uur 7 Aug. 47.5 mG. glukose 87.2 mG. salicine
's morgens 4 „ 8 „ 27.4 „ „ 60.2 „ „

Bij een grootbladig exemplaar per 100 bladen:

's avonds 8 uur 7 Aug. 80 mG. glukose 177.7 mG. salicine.
's morgens 4 „ 8 „ 31.9 „ „ 142.7 „ „

In beide gevallen dus een vermindering gedurende de 8 uur lange zomernacht van respectievelijk 30 en 20 pCt. der 's avonds aanwezige salicine.

Bij proeven met geheele bladen van één exemplaar:

's avonds 8 uur 7 Aug. 4.6 pCt. salicine.
's morgens 4 uur 8 Aug. 3.2 pCt. „
's morgens 8 uur 8 Aug. 4.6 pCt. „

Ook hier dus een vermindering van 30 pCt. 's nachts, gevolgd door een evengroote vermeerdering den volgenden dag. Worden takken aan de plant omhuld door zwart gewast papier, zoo bedraagt na 48 uur de vermindering slechts 35 pCt.; geen groot verschil dus met die na 8 uur; toename trad evenwel niet op, aanwezigheid van licht blijkt alzoo hiertoe een noodzakelijke factor. Ook de etioleeringsproeven leerden dit.

Indien deze hoeveelheid salicine, die verdween uit de bladen,

[1]) Zie Lotsy. Mededeelingen 's Lands Plantentuin XXXVI.

verplaatst werd naar de schors, moest daar een vermeerdering van het gehalte waargenomen kunnen worden. Dit was inderdaad het geval, bij bladrijke takken bedroeg de toename van het salicinegehalte der schors in één nacht 2.5 pCt.; bij bladarme takken 1.1 pCt.

Uit het, op bovengenoemde wijze bereide aetherextract der deelen van Salix purpurea kon echter door sublimeeren nog een andere stof geïsoleerd worden. Deze was volgens de microchemische eigenschappen een phenolachtig lichaam en wel door zijn lood- en kalkverbinding benevens reactie met tetrachloorchinon gekenmerkt als een orthoderivaat [1]). Aldehydreacties vertoonde de stof niet. De verdere microchemische eigenschappen kwamen overeen met die van de eenvoudigste orthophenol, catechol. Na herhaald omkristalliseeren uit benzol bleek het smeltpunt te zijn 104°. Elementairanalyse en moleculairgewichtsbepaling bevestigden, dat we hier met catechol te doen hadden.

Daar zoowel in kokend water als in kokende alcohol snel gedood materiaal de stof leverde, het aetherextract reeds vóór sublimatie de kristallen vertoonde, is noch enzymwerking [2]) waarschijnlijk, noch vorming uit harsen mogelijk.

Behandeling met ferrichloride gevolgd door toevoeging van natriumhydrocarbonaat gaf ook in het weefsel de catecholreactie. De roode kleur was in ongeopende cellen der doorsneden van de schors duidelijk te zien, jonge geëtioleerde loten vertoonden ze zwak, oudere sterk, Catechol is evenals salicine slechts in de schors aanwezig [3]).

Het vermoeden werd gewekt, dat wellicht catechol de aromatische stof kon zijn, die als definitief splitsingsproduct der salicine aanwezig bleef. Teneinde de juistheid dezer onderstelling te toetsen aan de werkelijkheid, moest allereerst onderzocht worden of het catechol gehalte der deelen van Salix purpurea wisselend was.

Tot quantitatieve bepaling der catechol was de methode van Degener (Journal f. Prakt. Chemie 1879) niet bruikbaar wegens het voorhanden zijn eener niet nader onderzochte flavonachtige kleurstof, eveneens door basisch loodacetaat geprecipiteerd wordend. Gevolgd werd daarom de methode door Prof. Behrens aangegeven voor bepaling van Indigo. Het sublimaat eener catecholoplossing van bekende sterkte in absoluten alcohol werd vergeleken met dat der alkoholische

---

[1]) Volgens eerstdaags in druk verschijnend onderzoek van Prof. H. Behrens, mij medegedeeld door Mej. A. Grutterink.

[2]) Het zwart worden der afstervende bladen wordt veroorzaakt door de inwerking eener „tyrosinase" op catechol.

[3]) Catechol werd ook verkregen uit Salix Helix L., S. babylonica L., S. vitellina L, Populus alba L., P. monilifera Ait, soms slechts zeer weinig.

oplossing van de tot droog verdampte aetherrest. Onderzocht werd nu op hoeveel deze vloeistof verdund moest worden, opdat een aequivalent sublimaat werd verkregen. De sublimatie geschiedde met behulp der koperen tafel door Prof. Wijsman beschreven. Onder bepaalde voorzorgen was de bepaling tot op milligrammen nauwkeurig uit te voeren.

Het catecholgehalte der bladen was 's avonds 0.6 pCt. } bij één individu.
" " " " " 's morgens 1 " }
" " " schors " 's avonds 0.6 " } bij hetzelfde
" " " " " 's morgens 0.4 " } individu.

Het bleek, dat dus hier het gehalte der catechol in omgekeerden zin veranderde, dan dat der salicine. In de bladen neemt 's nachts de salicine af, de catechol toe en in de schors catechol af, salicine toe. Bestaat er nu ook verband tusschen de grootte dezer veranderingen?

Te dien einde werden aan eenzelfde object zoowel salicine als catechol bepaald.

200 halve bladen 's avonds 8 uur 225 mGr. salicine (4.5%) ± 32 mG. catechol (0.65%)
" " " 's morgens 4 " 162 " " (3.3%) ± 52 " " (1.05%)

Dus 63 mGr. salicine minder, 20 mG. catechol meer.

De verhouding dezer waarden, gegeven de mate van nauwkeurigheid der catecholbepaling, komt vrij goed overeen met de verhouding der moleculairgewichten.

Bij in het donker uitloopende takken, werd nu eveneens vergeleken de verandering in salicine en catechol.

17 Gram schors vóór het uitloopen 351 mGr. salicine 36 mGr. catechol
17 " " nà " " 232 " " 55 " "
uitgeloopen geëtioleerde loten 55 " " 4 " "

(sterke toename in de schors, in de jonge loten slechts een klein deel der ontstane catechol aanwezig) 64 mG. salicine is verbruikt, 23 mGr. catechol is gevormd;

Deze twee waarden verhouden zich als 36 tot 100 de moleculairgewichten als 38 tot 100.

Het ligt dus zeer voor de hand hierbij aan te nemen eene splitsing der salicine in suiker en catechol, met als tusschenstadium saligenine (zie boven). Hiertoe zou dan een CH_2 groep uit de zijketen afgesplitst moeten worden, daar saligenine orthoöxybenzylalcohol, catechol de orthodiphenol is.

In overeenstemming hiermede is ook het catecholgehalte der schors in Mei hoog (1.1 pCt.), daar dan een groot deel der salicine is verdwenen, veel lager in Juli (0.3 pCt.) als het geleden verlies aan salicine is hersteld. [1]). Waar geschiedt nu die splitsing?

[1]) Hierbij is bedoeld het gehalte der takschors van dikkere bladlooze takken, waar dag en nachtwisseling niet merkbaar is.

Pfeffer zegt Kap VIII Pflanzenphysiologie 2e Auflage: „vielleicht dienen die esterartigen Verbindungen der Kohlenhydrate mit Phenolkörpern zur Herstellung von schwer diosmirende Verbindungen bei deren Zerspaltung im allgemeinen der Phenolkörper in der Zelle intact verbleibt, um fernerhin wieder zur Bindung von Zucker benützt zu werden."

De feiten laten zich zoo uitstekend verklaren:

De splitsing der salicine geschiedt in iedere cel, de glukose wordt vervoerd in de richting der groeiende deelen, de catechol blijft in de cel en bindt glukose, van meer schorswaarts gelegen cellen afkomstig, tot salicine.

Glukose is dus transportstof, salicine transitoire reservestof.

Daar in de jonge deelen het verbruik der glukose sterker is dan de toevoer, moet catechol te vinden zijn, doch slechts zooveel als overeenkomt met de vermindering der absolute hoeveelheid salicine.

100 jonge loten 18 m.M. lang 28 m.G. salicine, sporen catechol.
100 „ „ 85 m.G. „ 21,6 m.G, „ 2 m.G. „

6.4 m.G. salicine komt, berekend, overeen met 2,5 m.G. catechol en waargenomen 2 m.G.

Deze overeenkomst geeft krachtige steun aan de hypothese. [1])

In de schors wordt het verlies aan weggevoerde glukose niet hersteld, neemt catechol dus sterk toe.

Wat Aesculus betreft, hier was het inzonderheid de kieming, welke bestudeerd werd. De glukosiden in de rijpe zaden aanwezig, zijn nog niet chemisch gedefinieerd, het was daarom noodzakelijk de methode der quantitatieve bepaling slechts te baseeren op de hoeveelheid suiker, bij inversie ontstaande. Er moest dus nagegaan worden of de in glukosidevorm gebonden hoeveelheid suiker tijdens de kieming afnam.

Daartoe werden de zaden fijngemalen en geëxtraheerd met methylalcohol, van dit extract de alcohol afgedampt en de waterige vloeistof met aether uitgeschud om olie en hars te verwijderen. De uitgeschudde vloeistof diende tot bepaling, der reductie vóór en nà inversie, door 2 uur koken met HCl [2]). De gevormde suiker was blijkens zijn osazon glukose. Uit het verschil dezer reductie was de hoeveelheid reduceerende suiker, afkomstig van de glukosiden, te berekenen, zij bedroeg 13 pCt.

Tijdens de kieming verminderde deze hoeveelheid in de cotylen met 60 à 70 pCt. Zetmeel en eiwit 70 à 80 pCt. De kiemplanten

---

[1]) Ook de feiten waargenomen bij wisseling van dag en nacht laten zich op deze wijze uitnemend verklaren.

[2]) Na inversie en neutralisatie werd de vloeistof met loodacetaat behandeld.

bevatten slechts 1 à 2 pCt. glukose in glukosidevorm gebonden, het verbruik der glukosidensuiker tijdens de kieming was uit de 70 pCt. vermindering der absolute hoeveelheid als bewezen te beschouwen.

De localisatie van aesculine werd nagegaan door fluorescentie zijner waterige oplossing, bij niet te geringe hoeveelheid aan doorsneden waarneembaar. Aesculine was in ongekiemde zaden, slechts in sporen in de plumula aanwezig; bij de kieming treedt zij in meerdere mate op in de cotylenstelen, niet in de cotylen zelf. Stengel en hypocotyl internodium bevatten zoowel bij kieming in het donker als in het licht aesculine, voor de vorming is dus licht onnoodig.

De bladstelen vertoonen echter alleen bij kieming in het licht, niet bij die in 't donker de aesculine, wat er op zou duiden, dat de aesculine der normale kiemplant van twee bronnen afkomstig is, grootendeels door omvorming van stoffen uit de cotylen ontstaat, daarnaast echter zelfstandig bereid wordt in de bladstelen, uit assimilaten der bladen. Proeven met volwassen planten, in licht en donker, met bonte en normale bladen maakten dit waarschijnlijker, volledige zekerheid kunnen slechts latere quantitatieve bepalingen geven.

Aan Gaultheria procumbens werd bestudeerd welke veranderingen in het gehalte aan gaultherine plaats vonden, de onderzoekingen zijn echter nog niet afgesloten. De methode van quantitatieve bepaling berustte op nagaan der hoeveelheid eruit te vormen methylsalicylaat. Dit werd uit de deelen met waterdamp overgedestilleerd, opgevangen in alkoholische kaliloog en daarmee verzeept. Het gevormde kaliumsalicylaat werd bepaald volgens de methode van Messinger en Vortmann [1]), Voor geringe hoeveelheden werd gebruikt de colorimetrische bepalingsmethode met $Fe\,Cl_3$.

By Fagus sylvatica, waar Tailleur [2]) slechts methylsalicylaat vond in de kiemplant, werd op de laatste wijze ook de aanwezigheid aangetoond in de volwassen plant. Methylsalicylaat is in knoppen van den beuk kort voor het uitloopen in sporen aanwezig; tijdens het uitloopen vindt men het in jonge bladen en loten benevens voorjarige takken. Jonge langtakken zijn er het rijkst aan, 0.02 pCt. Zoodra de bladen ontplooid zijn, begint deze stof weer te verdwijnen, is na een week nergens te vinden.

Voor nadere bijzonderheden moge verwezen worden naar het binnenkort verschijnend proefschrift.

---

[1]) Messinger en Vortman, Zeitschrift f. Anal. Chem. 38 bl. 292. Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft. Berlin. Bd. 22. 2313.

[2]) Tailleur, Comptes Rendus A. Sc. Tome 132 p. 1235.

Natuurkunde. — De Heer H. Haga doet eene mededeeling, ook namens den Heer C. H. Wind, over: *„De Buiging der Röntgenstralen, 2de mededeeling"*.

In de Maart-vergadering 1899 deelde ik als resultaat van proeven, in gemeenschap met Dr. Wind genomen, mede, dat Röntgenstralen buiging vertoonden; bij deze proeven vielen de door een nauwe spleet doorgelaten stralen eerst op een tweede, wigvormige spleet, daarna op eene photografische plaat. Het spleetbeeld bleek niet te zijn wat bij volkomen rechtlijnige voortplanting te wachten was, maar vertoonde verbreedingen waaruit eene schatting kon worden gemaakt aangaande de waarde der golflengte, die van de orde van 0,1 $\mu\mu$ bleek te zijn.

Tegen deze proeven is in September van het vorig jaar in een der zittingen van het Congres der Duitsche Natuurkundigen te Hamburg Dr. Walter [1]) opgekomen; op geheel overeenkomstige wijze als wij had hij zijne proeven ingericht, bovendien nog grooter voorzorgen genomen om eene onwrikbare opstelling van de spleten en de photografische plaat te verkrijgen en krachtiger Röntgenstralen gebruikt. Walter kreeg slechts beeldengelijkvormig met de tweede spleet, en schreef onze verbreedingen toe aan onzuiverheden der photografische plaat, door de lange ontwikkeling ontstaan.

Deze negatieve resultaten waren aanleiding voor ons, het onderzoek te herhalen, nu grootere hulpmiddelen dan voor drie jaar ons ten dienste stonden. Wij zijn er in geslaagd, nog duidelijker dan vroeger, buigingsverschijnselen te verkrijgen, zoodat o. i. aan het karakter van Röntgenstralen als evenwichtsverstoringen in den aether niet meer getwijfeld kan worden.

In principe is de methode van onderzoek niet veranderd, maar gebruik makende van de ervaring, door Dr. Walter en ons zelven opgedaan, hebben we nog in enkele opzichten verbetering kunnen aanbrengen.

Op de 5,5 cM breede bovenvlakte van een ijzeren balk van I-vormige doorsnede, 2 M lang en 12,5 cM hoog, waren aan het eene uiteinde en op 75 en 150 cM van dat uiteinde stukken hoekijzer van 3,5 $\times$ 4 cM en 3 mM dikte vastgeschroefd, met de ribbe loodrecht op de lengterichting der balk en met het been van 3,5 cM recht overeind; in de figuur zijn de beide eerste dezer hoekijzers zichtbaar; tegen de vertikale beenen zijn geelkoperen platen — 12 cM hoog, 10 cM breed, 4 mM dik — geschroefd. In het midden

[1]) B. Walter, *Physik. Zeitschrift* 3 pg. 137, 1902.

van plaat I bevond zich de eerste spleet, in het midden van plaat II de wigvormige buigingsspleet, tegen de derde plaat, in een zwart enveloppe, was de photografische plaat [1]) geklemd. De beide laatstgenoemde koperen platen waren bij de proeven ingesloten in een langwerpige looden kast, die beletten moest dat door de lucht diffuus gemaakte of secundaire Röntgenstralen de photografische plaat troffen en een sluier veroorzaakten.

De ijzeren balk was met gips op twee door hardsteenen kolommen gedragen hardsteenen platen bevestigd; de kolommen stonden op een stevigen pijler; op dezen zelfden pijler stond, eveneens op een door een steenen kolom gedragen hardsteenen plaat, de Röntgenbuis in een groote looden kast van 2 mM wanddikte; alleen de achterzijde dezer kast was open voor de toeleidingsdraden van de Ruhmkorff, terwijl in de voorzijde, ter hoogte van de eerste spleet eene kleine opening was om de Röntgenstralen door te laten. De eerste spleet was gevormd door twee platinaplaatjes, 2 mM dik, 2 cM hoog; een looden schermpje liet slechts het midden daarvan over eene hoogte van 4 mM vrij; de wijdte van deze spleet bedroeg 15 μ. De buigende spleet was gevormd door twee platinaplaatjes, $^1/_2$ mM dik, 4 cM hoog; ze was aan het boveneinde ongeveer 25 μ breed, aan het benedeneinde gesloten. Aan het slijpen der platinaplaatjes werd de uiterste zorg besteed. Bij deze spleten waren, evenals bij ons vorig onderzoek, de spleetwangen overal even dik en niet, zooals bij de spleten voor lichtproeven, aan de kant der spleet dunner geslepen.

Voor het opwekken der Röntgenstralen diende een Ruhmkorff van 60 cM vonkenlengte met 4-deeligen primairen klos van Siemens en Halske en een Wehnelt-interruptor. De stroom werd door een accumulatorenbatterij van 110 Volt geleverd. Uitsluitend werd gewerkt met de nieuwste Röntgenbuizen van Müller (Hamburg), waarbij de antikathode door water werd afgekoeld.

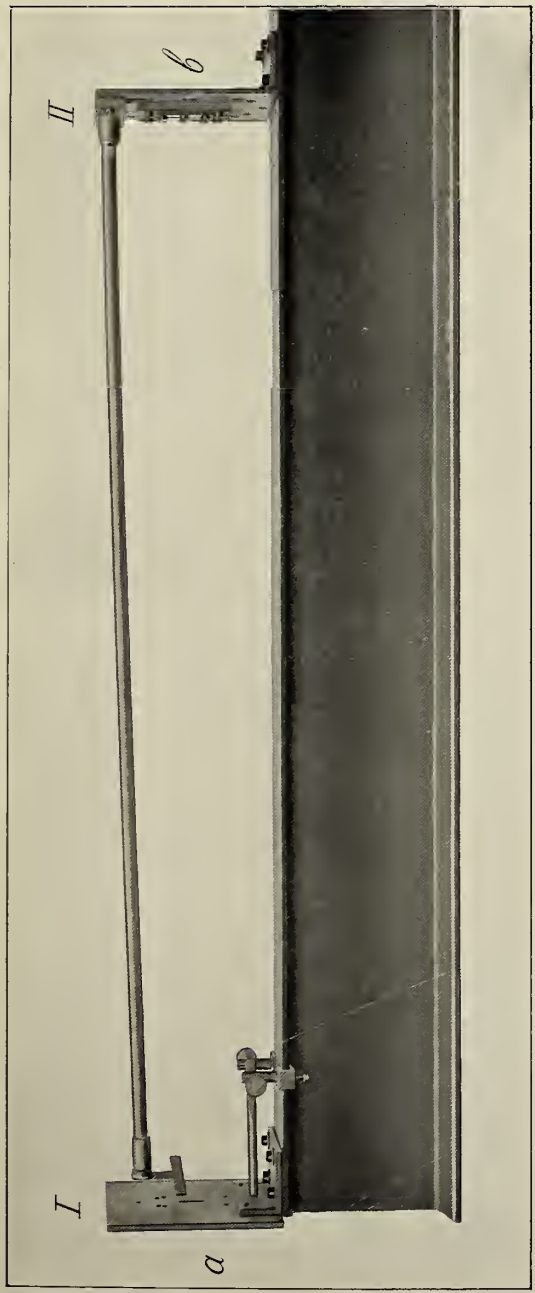
Meer dan vroeger werd er zorg aan besteed om de doorgangen der beide spleten nauwkeurig in elkaars verlengde te brengen. Dat dit met bijzondere moeilijkheden gepaard gaat is een gevolg van de buitengewoon groote diepte der spleten bij eene breedte, die zóó gering is dat men gewoon licht, wegens de optredende buigingsverschijnselen, niet kan gebruiken om de richting van den doorgang nauwkeurig vast te stellen. We moesten om deze laatste reden voor het oriënteeren tot Röntgenstralen onze toevlucht nemen. En bij deze was het weer de geringe breedte der spleten, die de doorgelaten stralenbundels zeer zwak deed uitvallen, zoodat zij in het geval van de *eerste*

[1]) Gebruikt werden: Schleussner's „Röntgenplatten".

spleet, die 15 μ breed was, niet dan met zeer goed uitgerust oog in volslagen duisternis op een fluoresceerend scherm konden worden waargenomen ter plaatse waar zulks noodig was, n.l. nabij de tweede spleet. De stralenbundel, doorgelaten door het voor de proeven belangrijkste deel der *tweede* spleet, waar de breedte ongeveer 5 μ bedroeg, kon op eenigen afstand der spleet alleen worden waargenomen door den indruk dien hij bij langdurige expositie (4 uur) op een gevoelige plaat maakte. Om uit dezen indruk een bruikbaar merk voor de richting van den doorgang der tweede spleet af te leiden was dicht bij en een weinig boven de eerste spleet een reepje koper aangebracht; (zie figuur); in dit reepje, dat door een aan plaat II bevestigden arm gedragen werd, waren naast elkander eenige vertikale rijen gaatjes geboord, onderscheiden in aantal en grootte der gaatjes. Een Röntgenbuis werd nu achter II in *b* en een photografische plaat tusschen het koperen reepje en plaat I geplaatst; een looden schermpje liet van de tweede spleet slechts het te onderzoeken deel vrij. Op den photografischen indruk werden één òf twee der rijen van gaatjes zichtbaar en hieruit kon zonder moeite worden afgeleid welk deel van het reepje in de richting van het midden van den doorgang der tweede spleet gelegen was. Het was nu verder gemakkelijk om plaat II met het tot voetstuk dienende hoekijzer zoodanig te stellen — de gaten in het hoekijzer waren iets grooter dan de doorsnede der schroeven — dat, van uit het midden der tweede spleet gezien, het zooeven bepaalde deel van het reepje juist boven de eerste spleet kwam. Daar plaat I draaibaar was om een as gaande door de eerste spleet, kon nu deze laatste zóó gericht worden dat de stralen, afkomstig van een bij *a* geplaatste Röntgenbuis, de tweede spleet troffen, waarvan men zich door middel van een fluoresceerend scherm kon overtuigen. Gedurende den loop van de eigenlijke buigingsproeven werd eenige malen de goede stand van de buis gecontroleerd en zoo noodig gecorrigeerd.

De afmetingen der tweede en eerste spleet werden bepaald uit opnamen, waarbij de photografische plaat *onmiddellijk* achter plaat II en de Röntgenbuis bij *a*, of de photografische plaat bij *a* tegen plaat I en de Röntgenbuis bij *b* werd geplaatst; de opname van de tweede spleet werd zoowel vóór (nl. 10 April, opname N°. 1) als ná (nl. 23 Aug., opname N°. 2) de proeven gedaan.

Zooals reeds vermeld is, werden als bron uitsluitend de regelbare Müller'sche buizen met waterkoeling gebruikt; hoe fraai deze buizen ook werken en hoe goed ook voor de gewone, medische doeleinden, voor de ongewone eischen van dit onderzoek waren slechts enkele exemplaren goed bruikbaar. We wenschten toch buizen die „week" waren en zulks uren achtereen bleven, terwijl de werking zoo sterk


b
II
I
a

was dat het koelwater voortdurend kookte; de meeste buizen werden na een gebruik van 10 uren harder; wanneer de ontladingen naar de zijwanden van de looden kast plaats vonden, moest een andere buis genomen worden.

Drie zeer goed geslaagde opnamen zijn verkregen, die als *A*, *B* en *C* onderscheiden zullen worden.

A, 7 en 8 Mei verkregen met een expositietijd van $9^1/_2$ uur, hoofdzakelijk door een bijzonder goede buis die zeer krachtige stralen leverde en zeer week was; ontwikkeld gedurende drie kwartier in 200 ccM glycine [1]) 1 op 5.

B, 8, 9, 10 en 12 Juli; expositietijd 31 uur; twee buizen werden gebruikt, waarvan de eene gedurende 4 uur week was en daarna hard werd en de tweede steeds hard was; ontwikkeld gedurende één kwartier met glycine 1 op 5.

C, 14, 15, 16, 17 en 18 Augustus; expositietijd 40 uur; twee buizen werden gebruikt, waarvan de eene 10 uur werkte en vrij hard was, de andere eene zeer goede buis was, die het overige van den tijd steeds week gebleven is; ontwikkeld 10 minuten met glycine 1 op 6.

Deze drie opnamen zijn zeer weinig gesluierd.

Ten einde na te kunnen gaan hoe wijd het deel der buigingsspleet was, door hetwelk de stralen gegaan zijn, die op een bepaald punt der photografische plaat hebben ingewerkt, was, evenals bij ons vorig onderzoek, in een der spleetwangen van de tweede spleet en dicht bij de spleet, aan de uiteinden en het midden een klein rond gaatje geboord. Op de opnamen N°. 1 en N°. 2, dienende tot het uitmeten der tweede spleet waren daardoor ronde, op de opnamen *A*, *B* en *C* langgerekte zwarte beelden ontstaan. (Uit deze „speldeprik"-photografiën van het, door de breedte der eerste spleet begrensde, werkzame deel der antikathode bleek, dat dit werkzame deel slechts 2 mM. hoog was). De afstanden van de middens dezer beelden werden met de verdeelmachine in een zelfde aantal gelijke deelen verdeeld, zoodat de correspondeerende deelstrepen ook bij elkaar behoorende plaatsen van spleet en spleetbeeld aanwijzen.

Voor het uitmeten van N°. 1 en N°. 2 werd objectief *D* en meetoculair 2 gebruikt, waarbij één verdeeling van den oculair-micrometer met 3,6 μ overeenkomt.

Voor de meting van het spleetbeeld op *A*, *B* en *C* werd als objectief de microplanar I^a, 2 en als oculair het compensatieoculair 6 gebruikt; één verdeeling van den oculair-micrometer komt met

[1]) Vogel's Taschenbuch, 1901, pg. 128.

55 μ overeen, de vergrooting was 27 bij een beeldsafstand van 25 cM.

In onderstaande tabel zijn voor de opvolgende deelstrepen, aangewezen door hun nummer in de eerste kolom, vermeld:

in kolom 2: het gemiddelde van de uit N°. 1 en N°. 2 gevonden waarden van de breedte der tweede spleet in micra;

in kolom 3: de dubbele breedte der tweede spleet vermeerderd met de breedte der eerste spleet (15 μ), dus de theoretische breedte van het beeld zonder buiging, daar de afstand van de photografische plaat tot de eerste spleet het dubbele was van dien tusschen eerste en tweede spleet;

in kolom 4, 5 en 6: de gemeten breedte van het spleetbeeld, resp. op *A*, *B* en *C*, in verdeelingen van den oculair-micrometer (1 verd. $= 55\,\mu$);

in kolom 7: de gemiddelde breedte van het spleetbeeld in micra (afgerond).

Nummer der streep.	Breedte der tweede spleet.	Theor. breedte van beeld zonder buiging.	Gemeten breedte.			
			A.	B.	C.	gemiddeld.
1	27 μ	69 μ	1.0	1.0	1.0	55 μ
2	22,5	60	0.85	0.85	0.9	50
3	19,5	54	0.75	0.75	0.8	40
4	18	51	0.6	0.7	0.7	40
5	17	49	0.55	0.7	0.7	35
6	16	47	0.45	0.65	0.65	30
7	14	43	0.4	0.6	0.65	30
8	12	39	0.35	0.5	0.6	25
9	9,5	34	0.3	0.4	0.6	25
10	8	31	0 3	0.35	0.5	20
11	6	27	0.4	0.4	0.55	
11½			0.6	0.45	0.6	
12	4	23	1	0.45	0 7	
12½			±1½	0.8	±1½	
13	3.5	22		±1½		

Bij het beoordeelen dezer getallen moet in het oog worden gehouden dat het beeld wegens de breedte der eerste spleet niet scherp begrensd is maar vloeiend uitloopt; daardoor blijft in de meting iets onzekers en worden door verschillende waarnemers of door denzelfden waarnemer op verschillende tijden eenigszins afwijkende getallen gevonden;

bij alle metingen, hoe ook genomen, bleek echter, gelijk ook bij de in de tabel vermelde getallen is op te merken, dat voor het *wijde* deel der spleet de getallen der derde kolom grooter zijn dan de overeenkomstige der laatste. De getallen dezer derde kolom geven de theoretische breedte van het beeld aan, voor het geval dat de platen tot den uitersten rand der stralen, waaraan zij waren blootgesteld, zijn aangetast geworden en dat geen diffractie, trilling, verschuiving of photografische irradiatie een rol heeft gespeeld; de laatste drie oorzaken zouden eene *verbreeding* kunnen teweeg brengen, doch deze zou noodzakelijk het sterkst zijn geweest op de plaatsen van sterke inwerking, dus bij het *wijde* deel der spleet. Nu dáár geene verbreeding is gevonden, kunnen de bij alle drie opnamen bij het nauwe deel der spleet waargenomen penseelvormige verbreedingen, wier breedte 2 à 3-maal grooter is dan de theoretische, zeker niet aan die drie oorzaken worden toegeschreven. Zoodanige verbreedingen zijn echter juist bij buiging te verwachten, zoodat wij, bij afwezigheid van een andere verklaring, onze drie opnamen niet anders dan als evenveel bewijzen van *buiging der Röntgenstralen* kunnen beschouwen.

Van de belangrijkste gedeelten van N°. 1, *A*, *B* en *C* hebben we door middel van den microplanar vergrootingen vervaardigd, waarop, zoo al niet zoo goed als onder den microscoop, toch zeer duidelijk het breeder worden van het spleetbeeld zichtbaar is; de moeilijkheid, deze vergrootingen goed te reproduceeren, heeft ons teruggehouden ze te publiceeren; gaarne zijn we bereid ze aan belangstellenden te zenden.

De vraag is nu nog, tot een schatting van de golflengten te komen, welke hier in het spel zijn. Daarbij kan men verschillende wegen inslaan; doch in geen geval zal men verder dan tot een zeer ruwe schatting kunnen komen, daar eenerzijds de ware aard van het stralingsverschijnsel, dat zeker niet zuiver periodiek zal zijn, onbekend is, waardoor het onzeker is, met welk type van diffractiebeeld onze beelden moeten worden vergeleken, en anderzijds het zeer moeilijk is uit te maken, wat nauwkeurig de physische beteekenis is van de grenzen van het beeld, waarop bij het uitmeten is ingesteld geworden. Zijn wij echter genoodzaakt, ons tot een zeer ruwe schatting te bepalen, dan is het voor de uitkomst ook vrijwel onverschillig, welke van de reeds aangewezen [1]) wegen wij daartoe inslaan en verdient het aanbeveling, de eenvoudigste methode te kiezen, en dat is wel die, welke in onze eerste mededeeling over dit onderwerp

[1]) H. Haga en C. H. Wind, Deze verslagen 7, pg. 500, 1899. C. H. Wind, Wied. Ann. 68, pg. 896 en 69, pg. 327, 1899; Physik. Zeitschr. 2, pg. 189, 265 en 292, 1901. A. Sommerfeld, Physik. Zeitschr. 1, pg. 105, 1900 en 2, pg. 58 1900; Zeitschr. f. Math. und Physik. 46, pg. 11, 1901.

werd gevolgd, en daarop berust, dat wij de tabulaire breedte v_s der spleet, ter plaatse waar de verbreeding zich in het beeld begint te vertoonen, gelijk stellen aan het getal 1,3. Bij een zuiver periodieke straling hangt deze tabulaire breedte met de golflengte en de lineaire breedte, alsmede met de bekende afstanden a en b, samen door de betrekking

$$v_s = s \sqrt{\frac{2\,(a+b)}{a\,b\,\lambda}} \text{ of } \lambda = \frac{s^2}{{v_s}^2}\,\frac{2\,(a+b)}{a\,b}.$$

Daar bij de proeven a en b beide 75 cM bedroegen, volgt na substitutie van de waarde van v_s

$$\lambda = 0{,}032\ s^2.$$

Uit bovenstaande tabel volgt voor de waarde der spleetbreedte s, ter plaatse waar de verbreeding zich in het beeld begint te vertoonen, bij de opnamen A, B en C respectievelijk ongeveer 7, 4 en 6 μ. Hieruit zou dus voor de golflengten volgen, ingeval slechts zuiver periodieke stralingen in het spel waren geweest:

bij opname	A,	B,	C,
$\lambda =$	0,16	0,05	0,12 $\mu\mu$.

Nu wij niet met zuiver periodieke stralingen te doen hebben, zullen wij deze waarden hebben op te vatten als schattingen van de golflengten, welke bij de drie onderscheiden proeven in de energiekromme [1]) der Röntgenstralen min of meer op den voorgrond zijn getreden.

Hier moge nog worden opgemerkt dat, moge al aan het opgegeven drietal waarden van λ, wat de absolute grootte betreft, niet al te veel beteekenis zijn te hechten, het verschil dat zij vertoonen en dat vrij duidelijk bij vergelijking van de drie opnamen aan den dag komt, waarschijnlijk reëel is en in verband staat met het verschil in hardheid van de gebruikte buizen. Gelijk reeds boven werd medegedeeld, onderscheidden toch de voor de opname B gebruikte buizen zich door eene grootere mate van hardheid van de andere, die betrekkelijk zeer week zijn geweest.

Opmerking verdient ook dat de hier gevonden waarden van λ van dezelfde orde van grootte zijn als de uit onze vroegere proeven afgeleide.

Eindelijk wenschen wij nog uitdrukkelijk te verklaren dat wij als het hoofdresultaat van onze proeven steeds blijven beschouwen het bewijs dat zij leveren, dat de Röntgenstralen behooren te worden opgevat als een stralingsverschijnsel in den aether.

Natuurkundig Laboratorium Universiteit Groningen.

[1]) C. H. Wind. ll. cc.

Sterrenkunde. — De Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN biedt eene mededeeling aan: *„Voorloopig onderzoek omtrent den gang van het hoofduurwerk der Sterrenwacht te Leiden* HOHWÜ *N°. 17 sedert zijne plaatsing in de nis van den grooten pijler".*

1. In mijne voorgaande mededeeling omtrent de pendule HOHWÜ 17 besprak ik de door mij uitgevoerde onderzoekingen omtrent eene in haar gang opgemerkte ongelijkheid van jaarlijksche periode, welke niet onmiddellijk afhangt van de temperatuur.

In die mededeeling werd ook het tijdvak 1899—1902 behandeld, toen de pendule eene nieuwe opstelling verkregen had in de vestibule der sterrenwacht in eene in den grooten pijler voor dit doel uitgehouwen nis. Uit de gemiddelde dagelijksche gangen gedurende tijdperken van ongeveer eene maand werden op twee verschillende wijzen formules voor den gang afgeleid, en uit dit onderzoek bleek duidelijk dat de gang der pendule in het tegenwoordige tijdvak nog aanmerkelijk regelmatiger is geworden dan zij reeds vroeger was en aan hooge eischen voldoet.

Intusschen zijn de genoemde formules ook getoetst aan de gedurende veel kortere tijdperken waargenomen dagelijksche gangen en werd tevens een onderzoek uitgevoerd aangaande den barometer-coëfficiënt, waartoe de maandelijksche gangen zich in het geheel niet geëigend hadden.

Door deze laatste berekeningen is nu de voortreffelijkheid der pendule, ook wat den gang gedurende tijdperken van eenige dagen betreft, zoozeer aan het licht getreden, dat het mij voorkwam niet van belang ontbloot te zijn ook de hierbij verkregen uitkomsten in het kort mede te deelen.

2. De bij het vroegere onderzoek verkregen uitkomsten laten zich aldus samenvatten.

Onder alle omstandigheden, waaraan de pendule HOHWÜ 17 sedert hare eerste opstelling onderworpen was, heeft haar gang, na verbetering voor den invloed der temperatuur, steeds eene overblijvende jaarlijksche ongelijkheid vertoond. Daar eerstgenoemde invloed uit den jaarlijkschen gang der temperatuur afgeleid was, moest de overblijvende ongelijkheid noodzakelijkerwijze een phaseverschil van 3 maanden ten opzichte der temperatuur vertoonen.

Wanneer de invloed der temperatuur in den vorm $c_1 (t - t_0) + c_2 (t - t_0)^2$ afgeleid en aangebracht was (onverschillig of daarbij voor c_2 eene kleine te verwaarloozen waarde, zooals in het tijdperk 1862—1874, of wel een duidelijk reëel bedrag, zooals in het tijdperk 1899—1902, gevonden was), dan liet de overblijvende ongelijk-

heid zich genoegzaam nauwkeurig door eene enkelvondige sinusoïde voorstellen. Was daarentegen slechts een lineaire invloed van de temperatuur in rekening gebracht, terwijl een onderzoek omtrent c_2 daarvoor een eenigszins aanmerkelijk bedrag deed vinden, dan vertoonde de overblijvende ongelijkheid ook nog een halfjaarlijkschen term. Men kan dan ook onmiddellijk inzien dat, zoolang men alleen den algemeenen gang der temperatuur beschouwt, een kwadratische invloed van deze en eene halfjaarlijksche ongelijkheid in den gang volkomen gelijkwaardig zijn.

3. Voor den gang der pendule gedurende het tijdvak 1899—1902 was in de eerste plaats afgeleid de formule:

$$\begin{aligned} D.\ G. = &- 0^s.169 + 0^s.0140\,(h - 760). \\ &- 0^s.0253\,(t - 10^\circ) + 0^s.00074\,(t - 10^\circ)^2. \\ &+ 0^s.0465\ cos\ 2\pi \frac{T - Mei\ 3}{365} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ I) \end{aligned}$$

in de tweede plaats de formule:

$$\begin{aligned} D.\ G. = &- 0^s.157 + 0^s.0140\,(h - 760). \\ &- 0^s.0220\,(t - 10^\circ) + Suppl.\ Ong. \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ II) \end{aligned}$$

De supplementaire ongelijkheid in het tweede geval was door eene kromme voorgesteld. Even goed is intusschen de voorstelling door een jaarlijkschen en een halfjaarlijkschen term. Men vindt dan:

$$\begin{aligned} Suppl.\ Ong. = &+ 0^s.0471\ cos\ 2\pi \frac{T - Apr.\ 29}{365} \\ &- 0^s.0198\ cos\ 4\pi \frac{T - Apr.\ 16}{365} \quad . \ . \ . \quad II') \end{aligned}$$

Uit den bij de eerste wijze van berekening gevonden term afhankelijk van het kwadraat der temperatuur en den jaarlijkschen gang der temperatuur in de pendulekast, die zich bij benadering laat voorstellen door:

$$t = + 11^\circ.6 + 6^\circ.54\ sin\ 2\pi \frac{T - Mei\ 4}{365}\ ^1)$$

zou men voor den halfjaarlijkschen term afleiden:

$$- 0^s.0158\ cos\ 4\pi \frac{T - Mei\ 4}{365}$$

hetgeen genoegzaam overeenstemt.

Beide formules moeten echter verschillende uitkomsten geven, zoodra de toevallige temperatuur-schommelingen in aanmerking komen, en het was dus van belang de gangen gedurende korte tijdvakken met beide formules te vergelijken.

---

1) Als volgenden term vindt men $+ 0^\circ.55\ sin\ 4\pi \frac{T - Juni\ 9}{365}$.

4. De beide vergelijkingen werden dus uitgevoerd voor het driejaarlijksche tijdvak 1899 Mei 3—1902 Mei 3. [1])

In dat tijdvak kon ik beschikken over 182 tijdsbepalingen, gevende dus 181 waarden voor den dagelijkschen gang, welke gelden voor tijdvakken van gemiddeld 6 dagen. Als middelbare fout der uitkomst eener tijdsbepaling, systematische fouten, zoo als veranderingen in de persoonlijke fouten der waarnemers, ingesloten, mag, ruim gerekend, aangenomen worden $\pm 0.^s04$.

De uitkomsten bij de vergelijking dezer 181 waargenomen gangen verkregen deel ik hier niet mede, en ik wil alleen de in beide gevallen gevonden middelbare waarden voor een verschil: Waarn.—Rek. vermelden.

Er werd gevonden:

Formule I M. W. $= \pm 0.^s0333$

" II ± 0.0344

Het verschil tusschen beide is dus gering en zelfs wordt, als men de 3 jaren gescheiden houdt, in 2 der 3 de fout voor formule I iets grooter gevonden.

Men mag dus zeggen dat beide zich met gelijke nauwkeurigheid aan de waarnemingen aansluiten en, voor het nu ondernomen onderzoek omtrent den barometer-coëfficiënt, mocht ik mij tot het gebruiken van een van beide beperken.

Ik koos daartoe formule II (lineaire temperatuursinvloed) en ging als volgt te werk. De naar die formule op 760 mM. en 10° herleide en van de suppl. ongel. bevrijde gangen werden naar den barometerstand in 5 groepen gesplitst en voor iedere groep werd het middental dier gangen opgemaakt. De gevonden uitkomsten zijn opgenomen in onderstaande tabel, waarin nog de eerste kolom het aantal gangen bevat waaruit ieder middental afgeleid is.

Aantal.	Barom.	Gered. D. G.	W.—R.
17	752.8	$-0^s.174$	$-0^s.002$
31	757.6	162	+ 02
68	762.6	154	+ 01
44	767.4	145	+ 02
21	772.2	141	— 02

Uit deze 5 middentallen werd dan de verbetering van den

[1]) Voor formule II werd bij deze en volgende berekeningen de supplementaire ongelijkheid naar de kromme in rekening gebracht.

barometer-coëfficiënt afgeleid en daarvoor werd gevonden :

$$\Delta\ b = +\ 0^s.0017$$

terwijl als dagelijksche gang bij 760 mM. — $0^s.160$ gevonden werd. Met deze waarden wordt eene zeer goede aansluiting aan de waarnemingen verkregen, zooals uit de in de laatste kolom van bovenstaande tabel opgenomen verschillen: Waarn.—Rek. blijkt. De aldus gevonden barometercoëfficiënt $b = +\ 0^s.0157$ schijnt dus met groote nauwkeurigheid bepaald te zijn [1]).

Voor den constanten term der formule wordt nauwkeuriger uit alle gangen — $0^s.161$ gevonden. Voert men ook in formule I $b = +\ 0^s.0157$ in, dan wordt hier de constante term — $0.^s173$.

5. Met de aldus gewijzigde formules :

$$D.\ G. = -\ 0^s.173 + 0^s.0157\ (h—760).$$
$$-\ 0^s.0253\ (t—10°) + 0^s.00074\ (t—10°)^2.$$
$$+\ \textit{Suppl. ongel.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\text{I}a).$$
$$D.\ G. = -\ 0^s.161 + 0^s.0157\ (h—760).$$
$$-\ 0^s.0220\ (t—10°) + \textit{Suppl. ongel.} \quad . \quad . \quad . \quad (\text{II}a).$$

zijn nu wederom alle waargenomen gangen vergeleken en de vergelijking is ditmaal uitgestrekt tot 1902 Sept. 20, d. i. tot bijna 5 maanden na het tijdvak waarnit de formules afgeleid waren.

Daarenboven zijn de waarnemingen nog met eene derde berekening vergeleken. Deze is verkregen door formule II*a* zoodanig toe te passen dat niet de gemiddelde temperatuur van het tijdvak zelve, doch die van een 5 dagen vroeger gelegen tijdvak gebruikt werd. Natuurlijk moet dan ook de supplementaire ongelijkheid gewijzigd worden; eene vertraging in de inwerking der temperatuur van 5 dagen blijkt, voor zoover den algemeenen gang der temperatuur volgens de boven opgegeven formule betreft, in invloed gelijk te staan met 0.27 $\times$ den jaarlijkschen supplementairen term. Deze moest dus met dit deel van haar bedrag verminderd worden. De aldus gewijzigde formule noem ik II*b*.

De uitkomsten dezer drie vergelijkingen deel ik nu in hun geheel mede. Zij zijn opgenomen in onderstaande tabel. Daarin bevat de 1e kolom de datums der tijdsbepalingen, de 2e de gemiddelde temperatuur voor het tijdvak tusschen den datum 1 regel hooger en dien op den regel zelven, terwijl de 3e, 4e en 5e de verschillen bevatten tusschen de waargenomen gangen voor die tijdvakken en resp. de berekeningen I*a*, II*a* en II*b*. Die verschillen zijn uitgedrukt in duizendste deelen van secunden.

---

[1]) Naar de nog niet geheel voltooide onderzoekingen van den Heer Weeder volgt voor het tijdvak 1882 - 1898 eene waarde die slechts weinig hiervan verschilt.

	Temp.	Waarn. — Ia	Waarn. — IIa	Waarn. — IIb		Temp.	Waarn. — Ia	Waarn. — IIa	Waarn. — IIb
1899					1899				
Mei 3					Nov. 12	+12.6	— 12	— 14	— 28
» 12	+10.5	— 11	— 18	— 10	» 20	11.0	— 3	— 8	+ 3
» 17	12.0	+ 33	+ 23	+ 9	» 28	10.8	— 42	— 51	— 63
» 30	12.7	0	— 12	— 1	Dec. 7	10.4	— 9	— 22	— 19
Juni 3	13.9	— 17	— 32	— 40	» 13	6 8	+ 83	+ 83	+140
» 8	14.8	+ 43	+ 33	— 3	» 16	3.7	+ 76	+103	+170
» 14	14.8	+ 27	+ 14	+ 23	» 19	3.0	— 19	+ 16	+ 52
» 22	15.4	+ 36	+ 22	+ 12	» 23	2.3	— 24	+ 21	+ 31
» 27	16.5	+ 29	+ 11	+ 5	» 31	3.1	— 52	— 19	— 38
Juli 7	16.5	+ 7	— 3	+ 7	1900				
» 11	16.4	— 17	— 29	— 28	Jan. 8	5.3	— 32	— 26	— 62
» 14	18.1	+ 57	+ 57	+ 13	» 20	5.4	— 44	— 39	— 36
» 17	18.6	+ 56	+ 60	+ 29	» 25	6.0	— 36	— 36	— 62
» 25	19.6	+ 78	+ 91	+ 71	Febr. 4	6.1	— 12	— 9	— 2
» 31	19.6	+ 39	+ 50	+ 60	» 8	4.9	— 22	— 6	+ 8
Aug. 3	19.4	+ 30	+ 38	+ 45	» 20	4.3	— 28	— 2	+ 3
» 9	19.6	+ 66	+ 76	+ 71	Maart 2	6 9	— 4	0	— 28
» 14	19.1	+ 21	+ 28	+ 44	» 9	6.3	— 18	— 7	+ 23
» 21	18.7	+ 26	+ 30	+ 34	» 16	6.7	— 40	— 30	— 34
» 26	17.7	— 3	— 4	+ 12	» 20	6.8	— 30	— 20	— 10
Sept. 3	18.3	+ 17	+ 25	+ 11	» 26	6.6	— 25	— 12	— 1
» 8	18.3	+ 9	+ 22	+ 18	» 30	6.1	— 45	— 26	— 7
» 13	17.7	+ 34	+ 44	+ 50	April 2	6.0	— 52	— 32	— 18
» 21	16.3	— 14	— 9	+ 7	» 4	6.1	— 38	— 19	— 11
Oct. 5	14.4	— 35	— 32	— 24	» 12	7.2	— 12	— 1	— 11
» 9	13.1	+ 3	+ 7	+ 15	» 18	9.0	— 29	— 29	— 49
» 16	11.9	— 9	— 5	+ 8	» 21	9.9	+ 37	+ 34	+ 25
» 19	11.1	— 42	— 37	— 30	» 24	10.7	+ 17	+ 9	— 11
» 24	10.9	— 19	— 14	— 17	» 28	10.1	— 16	— 20	— 1
» 31	11.4	— 15	— 12	— 35	Mei 1	9.8	+ 14	+ 10	+ 35
Nov. 5	12 3	+ 4	+ 6	— 21	» 4	10.4	— 71	— 77	— 83

	Temp.	Waarn. — Ia	Waarn. — IIa	Waarn. — IIb		Temp.	Waarn. — Ia	Waarn. — IIa	Waarn. — IIb
1900					1900				
Mei 10	+12.1	— 12	— 22	— 43	Oct. 19	+12.6	— 7	— 3	+ 34
» 14	11.7	— 16	— 26	— 3	» 29	11.6	— 9	— 6	— 3
» 23	11.2	— 19	— 30	— 12	Nov. 3	11.8	— 50	— 48	— 67
» 26	12.5	— 11	— 22	— 46	» 7	11.3	— 13	— 13	— 14
Juni 2	13.0	— 27	— 40	— 43	» 16	10.3	— 1	— 2	+ 6
» 9	14.9	— 9	— 19	— 44	» 23	9.2	+ 22	+ 20	+ 22
» 12	16.3	— 26	— 31	— 48	» 27	8.8	— 12	— 14	— 20
» 18	17.3	+ 33	+ 33	+ 15	Dec. 7	8.3	+ 21	+ 17	+ 14
» 23	17.1	— 29	— 33	— 21	» 10	8.9	— 62	— 75	—106
» 28	16.6	— 11	— 20	+ 2	» 15	9.3	+ 23	+ 6	— 14
Juli 2	16.2	— 46	— 58	— 45	» 19	9.5	+ 50	+ 29	+ 14
» 10	16.3	— 31	— 43	— 36	» 29	8.7	+ 55	+ 34	+ 42
» 13	16.4	— 29	— 40	— 40	1901				
» 17	18.1	+ 18	+ 18	— 24	Jan. 3	7.4	+ 69	+ 57	+ 64
» 21	19.8	+ 31	+ 46	— 4	» 6	5.2	+ 96	+103	+162
» 25	20.8	+ 41	+ 68	+ 39	» 11	3.1	+ 59	+ 91	+146
» 31	20.7	+ 11	+ 35	+ 36	» 14	3.0	— 32	+ 2	0
Aug. 7	19.0	— 39	— 35	— 4	» 17	3.2	+ 27	+ 57	+ 50
» 11	17.5	— 43	— 51	— 21	» 23	4.7	+ 37	+ 51	+ 18
» 14	17.1	— 63	— 73	— 61	Febr. 1	6.8	+ 47	+ 43	+ 18
» 17	17.6	— 46	— 51	— 60	» 4	6.0	+ 26	+ 31	+ 49
» 23	18.8	+ 4	+ 12	— 25	» 11	5.1	+ 32	+ 46	+ 67
» 28	18.4	— 28	— 22	— 11	» 20	4.4	+ 15	+ 39	+ 55
» 31	17.4	— 34	— 34	— 8	Mrt. 5	5.4	+ 28	+ 44	+ 27
Sept. 4	16.9	— 25	— 27	— 20	» 13	7.2	+ 4	+ 9	+ 14
» 12	16.4	— 48	— 48	— 44	» 21	7.2	— 10	— 3	+ 1
» 16	16.2	— 32	— 29	— 35	» 25	6.3	+ 1	+ 17	+ 50
» 19	16.5	+ 3	+ 11	— 1	Apr. 1	5.8	— 28	— 6	+ 13
» 29	16.4	— 31	— 20	— 27	» 4	7.3	— 5	+ 6	— 24
Oct. 6	15.3	— 24	— 14	— 6	» 7	8.2	+ 12	+ 16	— 14
» 16	14.6	— 12	— 3	— 3	» 17	9.3	+ 3	+ 2	— 2

	Temp.	Waarn. — Ia	Waarn. — IIa	Waarn. — IIb		Temp.	Waarn. — Ia	Waarn. — IIa	Waarn. — IIb
1901					1901				
Apr. 20	+ 9.3	+ 21	+ 20	+ 35	Nov. 1	+11.9	+ 6	+ 8	+ 11
» 23	10.5	+ 38	+ 32	+ 12	» 4	10.6	+ 26	+ 29	+ 48
» 29	11.6	+ 49	+ 41	+ 24	» 15	9.9	+ 15	+ 19	+ 11
Mei 3	11.7	+ 13	+ 4	+ 18	» 22	9.6	+ 37	+ 35	+ 37
» 8	11.6	— 5	— 15	— 3	» 26	9.0	+ 53	+ 50	+ 51
» 11	11.5	+ 1	— 8	+ 8	Dec. 6	8.4	— 3	— 7	— 10
» 14	11.7	— 1	— 11	— 3	» 16	7.8	+ 9	+ 1	+ 7
» 20	11.9	— 8	— 19	— 12	» 25	5.5	+ 1	+ 7	+ 25
Juni 2	14.0	+ 15	+ 5	— 15	1902				
» 7	16.4	+ 17	+ 14	0	Jan. 5	6.6	— 6	— 11	— 43
» 18	15.6	— 30	— 39	— 10	» 11	8.6	+ 20	0	— 19
» 25	15.3	— 28	— 42	— 43	» 18	8.1	— 24	— 40	— 30
Juli 3	16.8	— 16	— 24	— 38	» 28	7.9	+ 18	+ 5	+ 5
» 10	17.7	— 19	— 22	— 30	Febr. 1	6 4	+ 36	+ 37	+ 70
» 15	19.1	— 6	+ 3	— 24	» 7	4.9	— 3	+ 13	+ 45
» 20	19.8	— 2	+ 14	+ 2	» 12	4.6	— 44	— 24	— 15
» 31	20.2	+ 1	+ 21	+ 23	» 15	4.2	— 36	— 11	0
Aug. 9	19 5	— 28	— 18	— 11	» 20	3.2	— 68	— 29	— 2
» 12	19.6	+ 14	+ 25	+ 16	» 24	4.0	— 7	+ 23	+ 12
» 16	19.4	— 4	+ 7	+ 3	Mrt. 4	5.6	— 14	+ 1	— 25
» 22	18.9	— 37	— 30	— 22	» 10	7.0	— 15	— 9	— 23
» 27	18.5	— 25	— 18	— 13	» 14	7.1	+ 9	+ 16	+ 25
Sept. 5	16.8	— 24	— 27	— 7	» 19	7.7	+ 12	+ 15	+ 12
» 16	15.8	— 22	— 23	— 26	Apr. 3	8.3	+ 12	+ 14	+ 21
» 20	15.5	+ 9	+ 11	+ 16	» 8	8.2	— 3	+ 1	+ 11
» 26	16.2	+ 20	+ 29	+ 7	» 12	8.0	— 14	— 7	+ 8
Oct. 1	16.7	— 5	+ 9	— 8	» 18	9.3	+ 32	+ 31	+ 16
» 11	15 5	+ 6	+ 18	+ 30	» 25	11.3	+ 41	+ 34	+ 10
» 16	13.1	+ 7	+ 12	+ 32	» 28	12.1	+ 37	+ 29	+ 26
» 22	12.9	+ 2	+ 6	— 4	Mei 3	11.0	— 6	— 14	+ 22
» 26	12.6	— 16	— 13	— 16	» 9	10.7	+ 2	— 7	+ 12

	Temp.	Waarn. — Ia	Waarn. — IIa	Waarn. — IIb		Temp.	Waarn. — Ia	Waarn. — IIa	Waarn. — IIb
1902					1902				
Mei 24	+10.4	— 10	— 18	— 9	Juli 31	+17.1	— 52	— 63	— 55
» 31	12.7	+ 26	+ 12	— 13	Aug. 5	16.8	— 54	— 68	— 61
Juni 11	15.9	+ 37	+ 32	+ 16	» 11	16.9	— 40	— 53	— 56
» 17	14.6	— 34	— 48	— 19	» 15	16.0	— 52	— 70	— 50
» 23	15.1	— 13	— 29	— 34	» 20	16 5	— 14	— 28	— 38
» 28	16.8	+ 7	0	— 28	» 25	16.8	— 49	— 55	— 66
Juli 5	18.4	+ 14	+ 18	0	Sept. 3	17.1	— 16	— 19	— 36
» 12	17.9	— 20	— 21	— 7	» 8	17.8	— 25	— 18	— 31
» 15	17.4	— 31	— 38	— 21	» 14	16.7	— 19	— 16	— 3
» 23	17.7	— 26	— 32	— 47	» 20	15.2	— 27	— 28	— 7

Uit deze verschillen leidt men de volgende waarden af voor de middelbare afwijkingen der 3 formules:

	Form. Ia.	Form. IIa.	Form. IIb.
1899 Mei—1900 April.....	± 0s.0343	± 0s.0345	± 0s.0424
1900 Mei—1901 April.....	345	387	447
1901 Mei—1902 Sept.....	251	266	274
1899 Mei—1902 April.....	± 0.0311	± 0.0327	± 0 0385
1899 Mei—1902 Sept.....	± 0.0311	± 0.0332	± 0,0382

Vergelijken wij vooreerst de middelbare afwijkingen der 3 formules onderling en met de overeenkomstige waarden die vroeger voor de formules I en II met den ongewijzigden barometercoëfficiënt verkregen waren.

In de eerste plaats zien wij dan uit de waarden voor het tijdvak 1899 Mei—1902 April, dat de verbetering van den barometercoëfficiënt ook de overeenstemming verbeterd heeft [1]). In de tweede plaats schijnt nu te blijken dat de kwadratische formule zich toch iets beter aan de waarnemingen aansluit dan de lineaire en in de derde

[1]) Ieder der 3 afzonderlijke jaren voert ook tot dezelfde uitkomst.

plaats blijkt duidelijk dat de onderstelling van een vertraagden temperatuursinvloed de overeenstemming slechter maakt.

Intusschen doet eene nadere beschouwing der verschillen W.—II*a* en W.—II*b* zien dat de laatste gevolgtrekking in het geheel niet gelijkelijk voor alle tijden geldt, en dat formule II*b* voornamelijk in de wintermaanden tot slechte overeenstemming leidt. Om dit nader na te gaan splitste ik de waarnemingen in tweemaandelijksche groepen en maakte voor elke groep de middelbare afwijkingen op, eerst voor ieder jaar afzonderlijk, daarna zoo dat de overeenkomstige groepen der verschillende jaren vereenigd werden. Die laatste middelbare waarden volgen hier:

	Form. II*a*.	Form. II*b*.
Januari, Februari	± 0s 0402	± 0s.0549
Maart, April	208	214
Mei, Juni	285	284
Juli, Augustus	423	368
September, October	215	232
November, December	369	559

Zij leiden tot de zonderlinge uitkomst dat formule II*b* in de 4 wintermaanden veel slechter aan de waarnemingen voldoet dan II*a*, daarentegen midden in den zomer, naar het schijnt, beter, terwijl in de andere maanden weinig verschil merkbaar is. In hoofdzaak vertoonen de verschillende jaren een in dit opzicht overeenkomstig gedrag, en men kan dus niet onmiddellijk zeggen dat hier geheel toevallige oorzaken in het spel zijn geweest. Hoe dit echter zij, vooralsnog zijn wij zeker niet gerechtigd een vertraagden invloed van de temperatuur aan te nemen.

Beschouwen wij nu de uitkomsten voor formule I*a*, die voor het oogenblik voor de nauwkeurigste te houden is (die voor II*a* zijn niet wezenlijk anders) op zich zelven. Het valt dan onmiddellijk op dat gedurende de laatste 17 maanden de regelmatigheid van den gang nog aanmerkelijk grooter geweest is dan gedurende de beide eerste jaren [1]), terwijl deze kleinere M. F. verkregen is niettegenstaande van die 17 maanden de 5 laatsten niet voor de afleiding der formule gebruikt waren. Het vroeger gevonden verschijnsel herhaalt zich dus ook ditmaal weder, en, mag reeds de gemiddelde uitkomst voor

[1]) De eerste 4 maanden na de nieuwe opstelling waren reeds onmiddellijk buiten rekening gelaten.

het geheele tijdvak (M. F. = ± 0ˢ.0311) zeer bevredigend genoemd worden, ik meen dat eene zoo groote regelmatigheid als uitgedrukt wordt door eene middelbare afwijking van een 6-daagschen gang van eene vrij eenvoudige formule ten bedrage van ± 0ˢ.0251 de pendule Houwü 17 in haar tegenwoordigen toestand tot eene zeer voortreffelijke stempelt. Deze regelmatigheid overtreft ook aanmerkelijk de vroeger door haar bereikte. Een onderzoek omtrent het anderhalfjarig tijdperk 1886—87 — d. i. gedurende de jaren van grootste regelmatigheid in het tijdvak 1877—1898 — op soortgelijke wijze uitgevoerd als het tegenwoordige (de gemiddelde tusschenruimte der gebruikte tijdsbepalingen bedroeg 5 dagen) voerde toch tot eene middelbare afwijking van ± 0ˢ.0365.

6. Men kan de gangen van een uurwerk ook nog op deze wijze onderzoeken, dat men alleen het oog richt op de onregelmatigheden van zeer korte periode. Eene eenvoudige handelwijze is dan dat men het middelbare bedrag vormt van het verschil tusschen de gereduceerde dagelijksche gangen voor 2 opeenvolgende tijdsbepalingsintervallen.

Deze methode op Houwü 17 in het beschouwde tijdvak toepassende, [1]) werd gevonden:

M. Verschil 1899 Mei—1902 Sept. ± 0ˢ.0313.

" " 1901 Mei—1902 Sept. ± 0ˢ.0253.

Uit deze middelbare waarden, in verband beschouwd met de vroeger gevonden middelbare afwijkingen der gangen in 6-daagsche en in maandelijksche tijdvakken, laten zich nu eenige zij het ook ruwe gevolgtrekkingen maken omtrent de grootte der gangstoringen van kortere en van langere periode.

Hieronder stel ik de gevonden grootheden samen, zoowel die welke voor het geheele tijdvak als die welke voor het laatste jaar alleen afgeleid werden. De kolommen A bevatten de onmiddellijk gevonden waarden, de kolommen B die welke men verkrijgt bij vermindering met het aandeel dat aan de waarnemingsfouten mag toegeschreven worden, daarbij als totale middelbare fout eener tijdsbepaling ± 0ˢ.04 aannemende. Onder M. Afw. β van een 6-daagschen gang versta ik de boven gevonden totale M. Afw. van de formule Ia, onder M. Afw. α die welke men afleidt uit het middelbare gangverschil. De M. Afw. der maandgangen wijken een weinig af van die volgens mijne vorige mededeeling, daar zij nu ook betrekking hebben op de formule Ia.

---

[1]) De gangen werden herleid door middel van formule IIa, doch herleiding naar Ia zou zeker nagenoeg dezelfde uitkomst opgeleverd hebben.

	1899—1902.		1901—1902.	
	A.	B.	A.	B.
M. Verschil v. 6 d. g.	± 0s.0313	± 0s.0267	± 0s.0253	± 0s.0193
M. Afw. α v. 6 d. g.		189		137
M. Afw. β v. 6 d. g.	311	297	251	233
M. Afw. v. maandg.	209	208	164	163

Hoewel deze berekeningen ook daardoor onnauwkeurig zijn dat de tijdsbepalingsintervallen dikwijls vrij veel van 6 dagen verschillen, blijkt toch duidelijk dat de M. Afw. β veel grooter zijn dan de M. Afw. α en dat dus aanzienlijke gangstoringen van lange periode aanwezig zijn, zooals trouwens reeds een blik in de tabel der Waarn,—Rek. leeren kon. Men zou verder van de gevonden waarden voor de drieërlei middelbare afwijkingen vrij goed rekenschap kunnen geven door bijv. de natuurlijk geheel willekeurige onderstelling te maken dat twee soorten van storingen optreden, eene die standvastig blijft gedurende 6 dagen en eene tweede standvastig gedurende eene maand. Men zou dan voor het geheele tijdvak gemiddeld aan beide eene middelbare waarde van ± 0s.02 en voor 1901—1902 alleen eene van ± 0s,015 moeten toekennen.

Omtrent andere pendules zijn niet vele gegevens bekend die eene onmiddellijke vergelijking met Hohwü 17 toelaten. De hierboven gevonden middelbare bedragen der gangverschillen veroorloven echter eene vergelijking met de 4 normaalpendules van het Geodetisch Instituut te Potsdam. Voor deze werd n.l. na verbetering voor barometerstand, terwijl de temperatuur zeer standvastig was, als middelbare gangverschillen gevonden [1]):

Strasser	95	± 0s.054
Riefler	20	± 0 .062
Dencker	27	± 0 .047
Dencker	28	± 0 .049.

Deze bedragen zijn aanmerkelijk grooter dan die voor Hohwü 17, doch daarbij moet in het oog worden gehouden dat de pendules van Dencker eerst kortelings schoon waren gemaakt, terwijl die van Strasser in het beschouwde tijdvak tweemaal verplaatst en intusschen aan groote temperatuursverschillen blootgesteld werd.

[1]) Jahresbericht des Direktors des Königlichen Geodätischen Instituts für die Zeit von April 1901 bis April 1902, pg. 35.

7. Bij eene pendule welke voor astronomische fundamentaal-bepalingen gebruikt wordt is natuurlijk de regelmatigheid van den gang gedurende de 24 uren van den dag van het allergrootste gewicht, doch het is duidelijk dat daaromtrent alleen lang voortgezette en met de grootste zorgvuldigheid herleide waarnemingen licht zullen kunnen verspreiden.

Voorloopig mag alleen de verwachting worden uitgesproken, dat ook hierin Hohwü 17 niet bij andere pendules zal achterstaan en deze verwachting is daarop gegrond dat, terwijl de amplitude der jaarlijksche temperatuursverandering op de tegenwoordige standplaats der pendule betrekkelijk weinig verminderd is, de dagelijksche verandering zoo goed als geheel is opgeheven.

Om dit aan te toonen volgen hier middentallen der verschillen tusschen de temperatuur te 4 uur 's namiddags en het gemiddelde der temperaturen van de voorgaande en de volgende 8 uur 's morgens. Die verschillen zijn voor een aantal dagen opgemaakt en in 6 tweemaandelijksche groepen vereenigd.

	Temp. 4u—Temp. 20u
Januari, Februari	+0°.09
Maart, April	+ 0.13
Mei, Juni	+ 0.12
Juli, Augustus	+ 0.20
September, October	+ 0.14
November, December	+ 0.08

Het gemiddelde verschil is het grootst in den zomer maar ook dan nog klein, terwijl de enkele verschillen steeds beneden 0°.5 blijven.

Voor de Boekerij wordt aangeboden uit naam van den Heer Hoogewerff, de dissertatie van den Heer J. Dekker: „*Ueber einige Bestandteile der Cacao und ihre Bestimmung.*"

Na resumtie van het behandelde wordt de vergadering gesloten.

(8 October 1902).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 25 October 1902.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 369.

In memoriam B. J. STOKVIS, p. 370.

Verslag over eene verhandeling van den Heer W. A. VERSLUYS: „Focales de courbes planes et gauches", p. 373.

J. M. VAN BEMMELEN: „De werking van water op het Antimoniumchloruur", p. 374.

J. J. BLANKSMA: „De intramoleculaire atoomverschuiving bij halogeen acetaniliden en hare snelheid" (II). (Aangeboden door den Heer LOBRY DE BRUYN), p. 378.

J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: „Stroomsterkte en toonhoogte bij een fluitenden lichtboog". (Aangeboden door den Heer P. ZEEMAN), p. 381.

J. D. VAN DER WAALS: „Eenige opmerkingen over den gang der moleculaire transformatie", p. 391.

J. D. VAN DER WAALS: „Kritische verschijnselen bij gedeeltelijk mengbare vloeistoffen", p. 396.

P. P. C. HOEK: „Over het internationale onderzoek der Zee", p. 400.

J. BOEKE: „Over den bouw der lichtcellen, der neurofibrillen, der gangliëncellen en de innervatie der dwarsgestreepte spieren bij Amphioxus lanceolatus". (Aangeboden door den Heer PLATE), p. 405. (Met één plaat).

Aanbieding eener verhandeling van den Heer MULDER: „Electrolyse van eenige zilver-zouten en over de reactie van waterstof superoxyde met zilveroxyde, zilverbioxyde, enz." (8ste Verhandeling), p. 412.

Aanbieding door den Heer HAMBURGER van eene verhandeling van den Heer J. HEKMAN: „Over de onderlinge onafhankelijkheid der invloeden, die zenuwen uitoefenen op de prikkelbaarheid, de contractiegrootte, de contractiesnelheid en het geleidingsvermogen van de hartspier", p. 412.

Aanbieding namens den Heer C. A. J. A. OUDEMANS van eene verhandeling van den Heer C. J. KONING: „Bijdrage tot de kennis van het leven der humicole fungi en van de scheikundige processen, welke bij de humificatie plaats hebben", p. 412.

Aanbieding van Boekgeschenken, p. 412.

Erratum, p. 413.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heeren H. E. DE BRUIJN en SCHROEDER VAN DER KOLK hebben bericht gezonden, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

Ingekomen is: een schrijven van den Heer P. DROSTE d.d. 8 October 1902 bericht gevende, dat Administrateuren van het P. W. Korthals-fonds hunne goedkeuring hechten aan het voorstel der Afdeeling om ƒ 600.— beschikbaar te stellen voor het tot stand komen van een werk over Pharmaceutische Botanie, dat onder toezicht van Prof. J. W. MOLL, door den Heer H. H. JANSSONIUS zal bewerkt worden.

Verder is ingekomen het bericht van het overlijden van den Heer

BAREND JOSEPH STOKVIS.

De Voorzitter brengt hulde aan zijne nagedachtenis in de volgende woorden:

Mijne Heeren!

De dood van Stokvis is voor onze afdeeling, ja voor ons allen persoonlijk een groot verlies, te zwaarder door het onverwachte van den slag die ons heeft getroffen.

Nog in onze laatste vergadering, een dag voor zijn dood, was hij in ons midden en verhief hij zijn stem om de belangen van algemeene samenwerking op wetenschappelijk gebied te bepleiten. En thans zullen wij zijn krachtvolle gestalte, zijn in den edelen zin des woords levenslustige persoonlijkheid niet meer onder ons zien en hem met zijn klankvollen stem niet meer aan onze besprekingen hooren deelnemen.

Het is bitter hard die gedachte als wreede waarheid te moeten erkennen, waar we zoovele jaren, bijna een kwart eeuw, het voorrecht hadden hem een der onzen te noemen; want was Stokvis een uitnemend geneesheer, een ongeevenaard leermeester, ook als geleerde bekleedde hij in het vak dat hij beoefende een voorname plaats.

Te Amsterdam in 1834 geboren, werd hij reeds op 16-jarigen leeftijd student aan het Athenaeum en vestigde hij er zich in 1857 als geneesheer na het volbrengen van glansrijke studiën.

De drukte zijner praktijk belette hem evenwel niet die wetenschappelijke studiën en onderzoekingen voort te zetten, vooral op chemisch-pathologisch gebied, en in 1867 gaf hij zijne klassieke verhandeling uit „Recherches expérimentales sur les conditions de la pathogénie de l'albuminurie", die door de Académie de médecine te Brussel met goud bekroond werd.

Achtereenvolgens hield hij zich daarna bezig met onderzoekingen over de galkleurstoffen en hunne oxydatieproducten en over de afscheiding van het phosphorzuur bij arthritis en phtisis pulmonum, waarover hij verschillende verhandelingen schreef.

Ten gevolge van zijne benoeming in 1874 tot hoogleeraar in de algemeene ziekteleer, de propaedeutische kliniek en de leer der geneesmiddelen, heeft hij zijne studiën vooral in het laatstgenoemde vak voortgezet, en als vruchten van die studiën verschenen o.a. in 1886, in het Archiv für experimentelle Pathologie, zijne verhandeling over de vergiftige werking der chloorzure zouten en in den feestbundel voor Donders de uitkomsten zijner onderzoekingen over de werking van eenige stoffen uit de digitalis-groep op het hart.

Behalve deze grootere verhandelingen heeft Stokvis in de geneeskundige tijdschriften eene menigte van kleinere stukken gepubliceerd, bevattende zijne waarnemingen aan het ziekbed en zijne onderzoekingen in het laboratorium naar aanleiding van deze volbracht. Uit die allen leert men zijn scherp waarnemingsvermogen en zijn nauwgezetten wetenschappelijken zin kennen.

Zijn grootste werk, waarin hij een uitnemend overzicht geeft van de geheele pharmacodynamiek, tot welker ontwikkeling hij zelf veel heeft bijgedragen, zijn zijne Voordrachten over geneesmiddelen, waarvan gelijktijdig eene Nederlandsche en eene Fransche uitgave is verschenen, eerst kort geleden door Stokvis voltooid.

Wij zouden ons echter een zeer onvolledig beeld van het wetenschappelijk leven van Stokvis vormen, zoo we alleen letten op de door hem uitgegeven verhandelingen. Zijn ruime wetenschappelijke zin drong hem om daar, waar hij kon, krachtig op te treden tot uitbreiding en algemeene ontwik-

keling der wetenschap in ruimen kring. Zijne groote gaven als spreker, zijn meer dan gewone literarische talenten maakten hem daartoe bij uitnemendheid geschikt, en zoowel het Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres, waarvan hij een der voormannen was, als het Congres tijdens de Koloniale Tentoonstelling te Amsterdam zijn zeker voor een goed deel door zijne krachtige werking tot stand gekomen. En op welke voortreffelijke wijze hij op vergaderingen of congressen in het buitenland de eer der Akademie en der Hollandsche wetenschap wist hoog te houden, is algemeen bekend.

Maar niet alleen in den kring der groote vergaderingen ook in den boezem van het bestuur onzer Akademie veroorzaakt de dood van Stokvis een groote leegte. Zijn helder onbevangen oordeel, zijn ruime blik gaven aan zijn woord bij onze beraadslagingen groote beteekenis en zeer noode kunnen wij zijne voorlichting missen.

Dat in vele kringen zoo gedacht wordt, bleek op aandoenlijke wijze uit de woorden bij het graf van Stokvis gesproken. Telkens en telkens klonk het van de lippen der rouwdragenden, hoeveel goeds hij in tal van betrekkingen verricht heeft, en welk een schoon voorbeeld hij heeft gegeven om, waar hij kon, met de vele gaven die hem geschonken waren alles te bevorderen wat goed en edel is.

Dat voorbeeld zal ook voor ons niet verloren gaan, en de gedachte aan de nobele figuur die van ons is weggenomen zal ons steeds bijblijven.

Wiskunde. — De Heer SCHOUTE brengt ook namens den Heer KORTEWEG het volgende verslag uit over de aangeboden verhandeling van den Heer W. A. VERSLUYS getiteld: *„Focales de courbes planes et gauches."*

Van de verhandeling „Focales de courbes planes et gauches", in de vergadering van 23 Juni l.l. in onze handen gesteld, is thans, na een kleine omwerking, het eerste gedeelte voor den druk gereed. Dit eerste gedeelte behandelt uitsluitend de vlakke krommen en van deze nog slechts de kegelsneden en die krommen, welke nòch met betrekking tot de lijn in het oneindige, nòch met betrekking tot de onbestaanbare cirkelpunten dier lijn een bijzonderen stand hebben.

Het eerste gedeelte van den omvangrijken arbeid, waartoe ook wij ons thans beperken, is in zes hoofdstukken verdeeld. Uit het eerste hoofdstuk, dat tot inleiding dient, blijkt al aanstonds, dat de schrijver het voornemen heeft de focale krommen van algemeene ruimtekrommen op te sporen. Want hierin wordt onmiddellijk een brandpunt eener kromme bepaald als het middelpunt van een puntbol, die een dubbele aanraking heeft met de gegeven kromme; door middel eener projectieve transformatie, die de onbestaanbare cirkel, gemeen aan alle bollen, in een in het eindige gelegen bestaanbare kegelsnee doet overgaan, komt de schrijver dan tot de bekende bepaling volgens welke de brandkromme eener gegeven kromme het complex der dubbelkrommen is van het ontwikkelbare oppervlak, dat deze kegelsnee en de gegeven kromme tot richtkrommen heeft. In dit eerste hoofdstuk wordt dus de algemeene methode ontwikkeld, waarvan de schrijver ook in de volgende deelen zijner studie zal hebben gebruik te maken. Daarin vindt men ook de notatie aangegeven, waarvan hij zich het geheele werk door bedienen zal; het is die van ERNESTO PASCAL's „Repertorio di Matematiche Superiori".

Het tweede hoofdstuk, het kleinste van de zes, is gewijd aan enkele algemeene opmerkingen omtrent focaalkrommen van vlakke kromme lijnen. En in de vier volgende hoofdstukken worden achtereenvolgens de kegelsneden, de algemeene krommen van den derden graad, enkele rationale krommen van den derden en vierden graad en ten slotte de algemeene vlakke kromme op haar brandpuntenkrommen onderzocht.

Hoewel het niet aangaat in dit verslag in diep liggende bijzonderheden af te dalen, achten wij het toch van onzen plicht, ter kenschetsing van de verdiensten van het onderhavige werk, op een enkele bijzonderheid te wijzen. Zoo als ieder wiskundige weet, moet de hoofdzaak van het werk van den Heer VERSLUYS bestaan in de

bepaling der kenmerkende getallen der brandkromme, die haar graad, rang en klasse en de aantallen harer bijzondere punten, lijnen en vlakken doen kennen; hierbij vergenoegt men zich echter gewoonlijk met de beschouwing der bijzonderheden, die zich reeds bij een algemeene ruimtekromme voordoen. Alleen hier en daar hebben CAYLEY, CREMONA, enz. melding gemaakt van dieper liggende bijzonderheden en grootheden beschouwd, die bij een algemeene ruimtekromme niet voorkomen, wier aantallen anders gezegd in het algemeen dus nul zijn. Deze door PASCAL in zijne formules opgenomen grootheden zijn — en we achten dit een groote verdienste — door den Heer VERSLUYS binnen den kring zijner beschouwingen getrokken.

Terwijl wij ons voorbehouden U te gelegener tijd ons oordeel omtrent de volgende onderdeelen van dit belangrijke werk over focaalkrommen mee te deelen, bevelen wij thans reeds met volle gerustheid de openbaarmaking van dit eerste gedeelte in de Verhandelingen der Akademie aan.

De Commissie,

Groningen, P. H. SCHOUTE.

Amsterdam, D. J. KORTEWEG.

De conclusie van dit rapport wordt goedgekeurd.

Scheikunde. — De Heer VAN BEMMELEN doet eene mededeeling, ook namens Dr. P. A. MEERBURG en Dr. U. HUBER NOODT, over: *„De werking van water op het Antimoniumchloruur."*

In de eerste helft der 15de eeuw heeft BASILIUS VALENTINUS in zijnen „Currus triomphalis Antimonii" de bereiding van den Butyrum Antimonii ($SbCl_3$) beschreven, zoowel uit Spiessglans en Sublimaat, als uit Regulus Antimonii en Sublimaat, uit Spiessglans of uit Flores Antimonii (Sb_2O_3) en Zoutzuur. Ook was hem reeds bekend, dat water met het Butyrum een wit poeder vormde, hetwelk veel later Pulvis Algarotti genoemd is.

Twee eeuwen later, in 1648 heeft de beroemde GLAUBER in zijne „Novi furni philosophici" deze bereidingen zoo beschreven en verklaard, dat hij daardoor bewijst deze chemische processen doorgrond te hebben. BARCHUSEN en BOERHAAVE hebben in hunne Leerboeken (1698 en 1732) die verklaringen (Aetiologiae) nog duidelijker en sprekender voorgesteld. Daaraan ontbreken als het waar nog maar de chemische formules. Zij waren dan ook een der glanspunten der Chemie van

dien tijd. (1650— omstreeks 1750). Hoe weinige chemische processen toch hadden eene juiste verklaring gevonden, vóór LAVOISIER. Doch in het volgende tijdvak, van 1770—1870 is onze kennis van de werking van het water op het Antimoniumchloruur maar weinig vermeerderd, ja is zelfs achterlijk gebleven. Eerst DAVY bepaalde de samenstelling van het Chloruur als $SbCl_3$. BERZELIUS gaf slechts eene gebrekkige formule, zoodat de samenstelling steeds onzeker bleef. Eerst in 1871 (het is bijna ongeloofelijk) maakte SABANEJEW uit, dat twee kristallijne Oxychloruren door water uit $SbCl_3$ ontstaan — SbOCl door weinig, $Sb_4O_5Cl_2$ door veel water — en stelde hunne samenstelling vast.

Ook werd bemerkt dat het proces omkeerbaar was, in zooverre niet al het $SbCl_3$ ontleed wordt, maar het daarbij vrij wordende zoutzuur een deel van het $SbCl_3$ in het water opgelost houdt; toevoeging van eenig zoutzuur bracht weder wat Oxychloruur in oplossing, toevoeging van water deed meer Oxychloruur afscheiden. De gang van het verschijnsel bleef echter gebrekkig onderzocht. De uitkomst van de onderzoekingen van DITTE (1874), BERTHELOT (1884), en CAUSSE (1891) kon niet juist zijn, dat er (voor elke temperatuur) eene grenssterkte van het zoutzuur bestond, beneden welke dit zuur het $SbCl_3$ nog ontleedde, en boven welke het $SbCl_3$ onontleed, in onbepaalde hoeveelheid, oploste.

Het was nu de vraag, of de geheel nieuwe wijze van onderzoek, die door BAKHUIS ROOZEBOOM is ingevoerd, hier nieuw licht zou verspreiden, dus: of de toepassing der phasenleer de werking van water op het Antimoniumchloruur beter zou leeren kennen, zooals dit reeds voor het Kwiksulfaat door Dr. C. HOITSEMA en het Bismuthnitraat door Dr. G. RUTTEN met goed gevolg verkregen was.

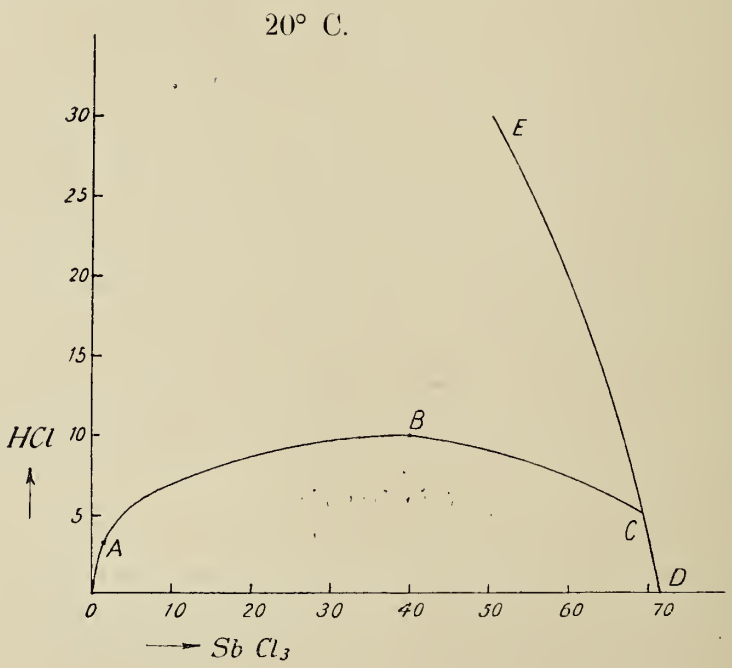
Reeds waren bepalingen verricht van de samenstelling van eenige *verdunde* oplossingen, waaruit zich de beide oxychloruren hadden afgezet, door LE CHATELIER (1888). Aan deze is ons onderzoek vastgeknoopt.

De toepassing der phasenleer heeft evenwel vele bezwaren opgeleverd, vooreerst omdat minder stabiele toestanden in het stelsel ($SbCl_3$, H_2O, HCl) optreden, die eerst na korteren of langeren tijd in stabieler evenwicht overgaan; en ten tweede, omdat de graad van nauwkeurigheid, die van de Analysen der oplossingen en van de vaste phase vereischt wordt, moeielijk te verkrijgen is. De groote oplosbaarheid van het $SbCl_3$ in kleine hoeveelheden water of zoutzuurhoudend water veroorzaakt, dat een gering verschil in het watergehalte een grooten invloed heeft op het $SbCl_3$ en HCl-gehalte, terwijl het water alleen uit het gewichtsverschil tusschen het gewicht

der geanalyseerde oplossing en het gevondene $SbCl_3$—HCl-gehalte kan berekend worden. Het onderzoek gaf de volgende uitkomsten:

Het Butyrum Antimonii lost in *weinig* water helder op. De oplosbaarheid stijgt, tusschen 0° en het smeltpunt (82°), van 47,9 Mol. tot ∞ in 100 Mol. water, De verzadigde oplossing zet evenwel na korter of langer tijd een kristallijn oxychloruur af, en komt in een stabieler evenwicht; dit is tusschen 0° en 20° waargenomen.

Nevensstaande Figuur geeft de graphische voorstelling van de



sterkte der verschillende oplossingen, die bij 20° met de waargenomene vaste phasen evenwicht vormen — alles berekend in Mol $SbCl_3$ en Mol. HCl op 100 Mol. H_2O. Van het punt van oorsprong loopt de tripellijn OA, waarop het tweede oxychloruur $Sb_4O_5Cl_2$ de vaste phase is. A is het quadrupelpunt waar de vaste phase Sb O Cl optreedt. Het HCl gehalte is eerst grooter dan het $SbCl_3$ gehalte [1]). Als het $SbCl_3$ gehalte boven ± 7 Mol. stijgt tot aan ± 40 Mol., neemt het HCl-gehalte (hetwelk voor ± 7 Mol. $SbCl_3$ ongeveer 7 Mol. bedraagt) maar weinig toe, tot ± 9 Mol. Dit is dus de reden, waarom men vroeger heeft gemeend eene grenssterkte van ± 8 Mol.

[1]) Dit geldt, als men dit gehalte in Molekulen uitdrukt, zooals voor analysen altijd wenschelijk is. Zulks is in het algemeen verre te verkiezen boven de berekening in procenten, hetgeen slechts in bijzondere gevallen wenschelijk kan zijn, zooals bij sommige graphische voorstellingen.

HCl te mogen aannemen, waarbij $SbCl_3$ onontleed oploste. Bij de sterkte van ± 9 Mol. bestaat waarschijnlijk een nieuw quadrupelpunt, waarbij eene nieuwe vaste phase optreedt. Met deze vormen de aan $SbCl_3$ toenemend sterkere oplossingen evenwicht; zij vormen de tripellijn $B\,C$. Het HCl-gehalte neemt dan weder af tot 54 Mol., het $SbCl_3$ blijft toenemen tot ± 68—69 Mol. Deze vaste phase is vermoedelijk eene verbinding van SbOCl met $SbCl_3$. Zij vormen kristallen, die in vorm verschillen. Zij bestaan uit monoklinische prisma's met twee scherpe tophoeken; die van SbOCl vormen rhombische zuilen.

De nieuwe verbinding is zoowel rechtstreeks als naar de methode van SCHREINEMAKERS geanalyseerd, omdat zij zoo moeielijk vrij van moederloog en buiten toetreding van de lucht af te zonderen is. Hierbij wordt, door eene graphische afleiding, uit de analyse van de oplossing waarmit zich de kristallen hebben afgezet, en de analyse van de nog met moederloog vermengde kristallen, de samenstelling der kristallen afgeleid. Uit twee dergelijke bepalingen, met oplossingen van verschillende sterkte, bleek het dat meerdere verbindingen bestaan (de eene gaf 1 SbOCl, de andere gaf 2 SbOCl op 1 $SbCl_3$), of wel dat de beide komponenten mengkristallen in allerlei verhoudingen vormen. Dit is nog niet uitgemaakt. De rechtstreeksche analyse gaf de samenstelling van 2 SbOCl op 1 $SbCl_3$.

Ongeveer bij C snijdt de kromme lijn de tripelkromme $D\,C\,E$, welke de zoutzuurhoudende oplossingen voorstelt, die bij 20° met de vaste phase $SbCl_3$ evenwicht vormen, en waarvan verscheidene punten bepaald zijn. D is het punt van de verzadigde oplossing van $SbCl_3$ in water. Naarmate het HCl-gehalte toeneemt, neemt het $SbCl_3$, ofschoon weinig, af. Zoutzuur vermindert dus de oplosbaarheid van $SbCl_3$ in water. E ligt dicht bij het punt, welks gehalte aan H_2O en HCl overeenkomt met het gehalte van verzadigd zoutzuur bij 20°.

Ongeveer bij C ligt waarschijnlijk een quadrupelpunt, waar de nieuwe verbinding en $SbCl_3$ met dezelfde oplossing evenwicht kunnen vormen. De figuur maakt duidelijk, dat het gedeelte $D\,C$ der tripelkromme $D\,C\,E$ minder stabiel moet zijn ten opzichte van de tripelkromme $B\,C$, en stabiel in het gedeelte $C\,E$. Daarmede stemt nu overeen, dat de oplossing D na enkele weken de nieuwe verbinding gaat afzetten, en eene samenstelling verkrijgt, die met een punt van $B\,C$ overeenkomt. Evenzoo, dat, als aan de verzadigde oplossing van $SbCl_3$ in water (D), eene hoeveelheid $SbCl_3$ en SbOCl worden toegevoegd, de kristallen van $SbCl_3$ voor het oog allengs verdwijnen; zijn zij na langeren tijd geheel verdwenen, dan heeft de oplossing eene samen-

stelling verkregen, die tot de tripelkromme $B\,C$ behoort. In een geval, dat nog meer $SbCl_3$ was toegevoegd en na 8 maanden hiervan nog over was, moest eene oplossing aanwezig zijn, die aan het punt C beantwoordde. De analyse gaf eene samenstelling, die aan de snijding der twee krommen ongeveer beantwoordde; maar de analysen konden, zoo als boven gezegd is, niet nauwkeurig genoeg zijn, om dit snijpunt scherp te bepalen.

De kristallen van $SbCl_3$ vervloeien in korten tijd aan de lucht; daarna zetten zich daaruit af mikroskopisch kleine kristallen, eerst enkele oktaeders (waarop wij later zullen terugkomen), vervolgens enkele prisma's van de nieuwe verbinding; welke weder verdwijnen en door uiterst kleine kristallen van SbOCl worden opgevolgd. Na weinige uren is het veld van het mikroskoop daarmede geheel opgevuld, en zijn zij inmiddels aangegroeid tot duidelijke rhombische zuiltjes; den volgenden dag zijn zij nog veel grooter geworden, en is alles ingedroogd. Opzettelijk onderzoek heeft geleerd, dat de moederloog, die door het vervloeien van $SbCl_3$ ontstaan is, bij verdamping chloorwaterstof afgeeft, zoodat alleen droog SbOCl terugblijft.

Isothermen bij andere temperaturen moeten nog bepaald worden.

Scheikunde. — De Heer Lobry de Bruyn biedt, namens Dr. J. J. Blanksma, eene mededeeling aan over: *„De intramoleculaire atoomverschuiving bij halogeen acetaniliden en hare snelheid."* II.

In een vorige mededeeling [1]) werd aangetoond, dat de omzetting van het acetylchlooranilid in azijnzure oplossing onder den invloed van zoutzuur verloopt als een monomolecnlaire reactie. Bij voortzetting van dit onderzoek was het doel den invloed te bestudeeren van:

1°. de verdunning van 't azijnzuur met water,

2°. de hoeveelheid toegevoegd zoutzuur,

3°. het oplosmiddel (behalve azijnzuur, alcoholen enz.),

4°. verschillende katalysatoren (H Cl, H Br, H_2SO_4),

5°. verschillende groepen in de kern en van hunne relatieve plaatsing,

6°. de temperatuur.

Eerst werd nu de invloed onderzocht van de verdunning van het azijnzuur door water terwijl tevens verschillende hoeveelheden zout-

[1]) Verslagen Kon. Akad. 29 Juni 1902.

zuur werden toegevoegd. Vervolgens werden ook enkele proeven in alcoholische oplossing genomen.

Op de volgende wijze werd hierbij te werk gegaan:

Eene bepaalde hoeveelheid (3 à 4 gr.) acetylchlooranilid werd opgelost in resp. 100, 150, 200 en 250 c.c. ijsazijn van 100 %, daaraan werden 10, 15, 20 of 25 c.c. zoutzuur van 28,669% toegevoegd en eindelijk werd met water aangevuld tot 500 c.c. De proeven werden verder uitgevoerd zooals in de vorige mededeeling is beschreven; door toepassing der formule $k = \frac{1}{t} l \frac{A}{A-x}$ werden de k's berekend; t is uitgedrukt in minuten.

De volgende resultaten zijn hierbij verkregen:

c.c. azijnzuur. op 500	der opl. 10	15	20	25 c.c. zoutzuur.
100	0.00506	0.00973	0.0189	0.0241
150	0.00846	0.0186	0.0318	0.0460
200	0.0157	0.0335	0.0588	
250	0.0359	0.0719		
300	0.0836			

c.c. aeth. alcohol. op 500	der opl. 10	15	20 c.c. zoutzuur.
200	0.00883	0.0201	0.0341
250	0.0158	0.0358	0.0591

Men kan nu met deze cijfers krommen construeeren zoowel door die uit een horizontale rij als die uit een kolom te nemen. De eerste rij bijv. geeft aan hoe de reactiesnelheid (konstante) toeneemt in azijnzuur van 20% (100 azijnz. op 500) bij verschillende hoeveelheden zoutzuur (10, 15, 20, 25 c.c.) enz.

Op deze wijze kan men de verschillende rijen voorstellen door de lijnen A, B, C en D.

De eerste kolom geeft aan hoe de reactiesnelheid verandert bij verschillende concentratie van het azijnzuur, terwijl de hoeveelheid van den katalysator constant is. Deze kolommen zijn voorgesteld door de lijnen E, F, G en H. Op dezelfde wijze is gehandeld voor de alcoholische oplossing (A', B'; C', D', E'). Uit deze krommen blijkt:

1°, dat de reactiesnelheid zoowel in azijnzuur als in alcoholische oplossing afneemt door toevoeging van water,

2°, dat door vermeerdering van den katalysator de reactiesnelheid sterk toeneemt,

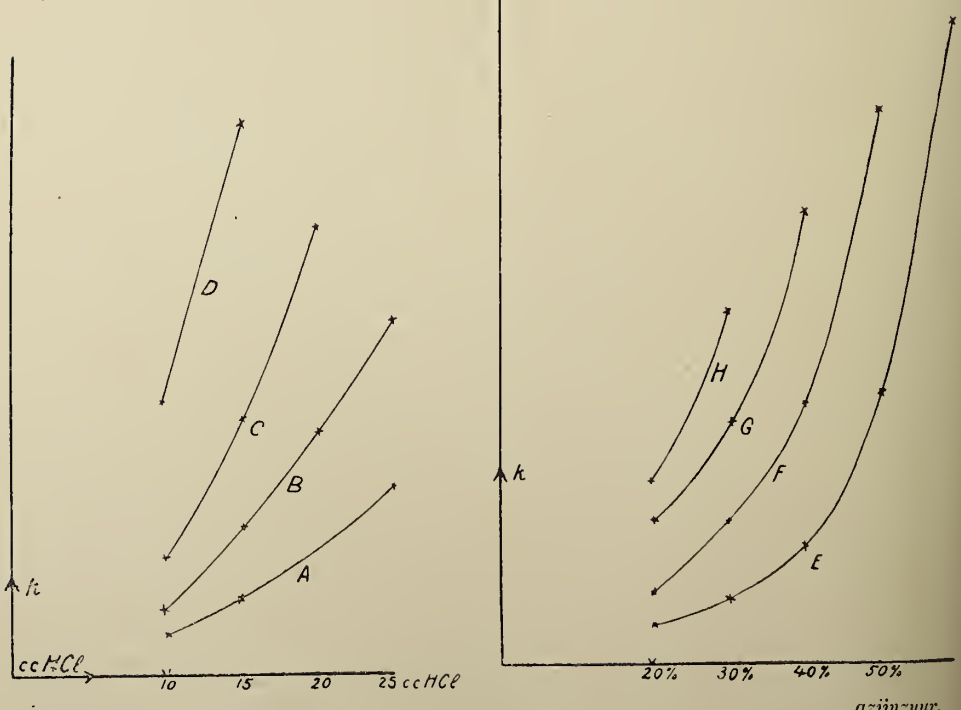
3°, dat de krommen allen in den oorsprong van het assenstelsel eindigen, d. w. z. dat de omzettingsnelheid in water zonder zoutzuur = 0 is, zoodat het lichaam daarin bestendig is. [altijd buiten toetreding van licht, zie 1e mededeeling].

Verder ziet men nog door vergelijking der twee tabellen, dat de reactiesnelheid in azijnzuur grooter is dan in alcohol, bijv. van 200 c.c. azijnz. en 15 c.c. H Cl, k = 0.0335; van 200 c.c. alcohol en 15 c.c. H Cl, k = 0.0201. [1])

Vergelijkt men de krommen *E*, *F*, *G* en *H* dan ziet men dat bij vermindering der concentratie van den katalysator de krommen meer de abscissenas naderen, waaruit ook weer blijkt, dat bij afwezigheid van HCl de omzettingssnelheid in azijnzuur of alcohol nul of in elk geval zeer klein is, wat ook uit de krommen *A*, *B*, *C* en *D* te lezen is.

A 100 c.c. azijnz. met water tot 500 c.c.
B 150 » » » » » » »
C 200 » » » » » » »
D 250 » » » » » » »

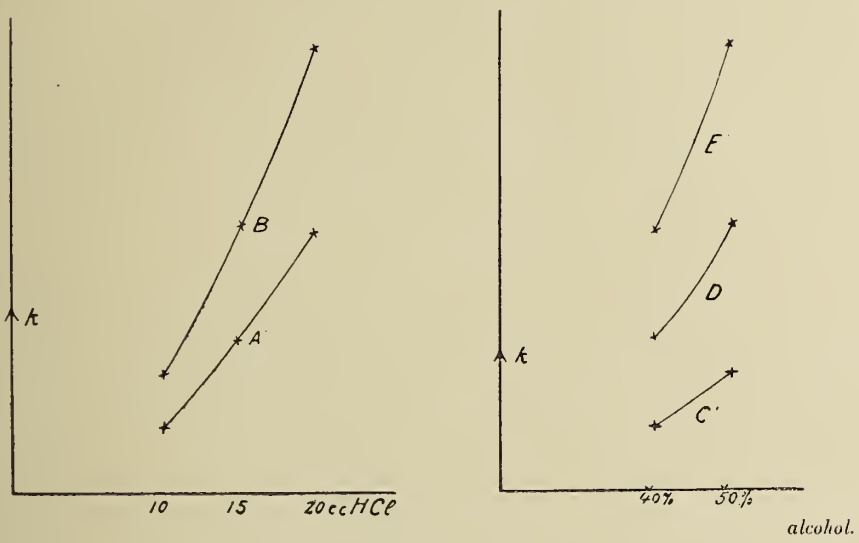
E 10 c.c. HCl op 500 c.c. oplossing.
F 15 » » » » » »
G 20 » » » » » »
H 25 » » » » » »



[1]) Rekent men uit het aantal mol. alcohol of azijnzuur op het aantal mol. water dan ziet men dat dit verschil in reactiesnelheid nog grooter is.

A' 200 c.c. alcohol + water tot 500 c.c.
B' 250 » » + » » 500 »

C' 10 c.c. HCl op 500 c.c. oplossing.
D' 15 » » » » » »
E' 20 » » » » » »



Natuurkunde. — De Heer Zeeman biedt, namens den Heer J. K. A. Wertheim Salomonson de volgende mededeeling aan: *„Stroomsterkte en toonhoogte bij een fluitenden lichtboog"*.

In den loop van een onderzoek over de physiologische werking van uiterst frequente wisselstroomen kwam ik er toe gebruik te maken van de wisselstroomen die met behulp van een fluitenden galvanischen lichtboog volgens Duddell kunnen opgewekt worden. Deze bestaat, zooals bekend is, uit een gewoon booglicht tusschen *homogene* koolspitsen, die door een condensator en een auto-inductieven weerstand kort gesloten zijn.

Duddell zelf gaf aan dat de frequentie van de wisselstroomen, die daarbij ontstaan, en die ook de toonhoogte van het fluiten bepalen, uitsluitend bepaald werd door de zelfinductie en de capaciteit volgens de bekende formule $n = 2\pi\sqrt{cL}$.

Ditzelfde werd later opnieuw aangenomen door Paul Janet, door Peukert, door Simon e.a. zoodat zelfs Janet, evenals vroeger Duddell, voorsloeg om van den fluitenden lichtboog gebruik te maken ter bepaling van kleine zelfinductie-coëfficiënten.

Deze laatste mogelijkheid nu is absoluut uitgesloten — althans op de wijze door Janet bedoeld — daar het mij gebleken is, dat behalve de zelfinductie, de capaciteit en de weerstand ook de *intensiteit van den constanten stroom* die de boog voedt van zeer grooten invloed is op de frequentie der wisselstroomen.

Daar intusschen voor mijn doel een juiste kennis der frequentie noodig was heb ik getracht allereerst een overzicht te krijgen over den aard van het verband tusschen stroomsterkte in den lichtboog en frequentie van de wisselstroomen.

De resultaten van het onderzoek wensch ik hier onder mede te deelen.

Methode. De aangewende methode is die welke door PEUKERT aangegeven is. Men bepaalt de spanning aan de koolspitsen met een Voltmeter die uitsluitend op gelijkstroom antwoordt b.v. een Weston-instrument. Tegelijk wordt ook de spanning afgelezen met een instrument dat op $\frac{1}{T}\int_0^T E^2\,dt$ reageert zooals een heete-draad-voltmeter. Eindelijk bepaalt men met een thermischen amperemeter de stroomsterkte in den condensator stroomloop. Indien de 3 opgenoemde aflezingen E_1, E_2 en I_2 genoemd worden, en wanneer de capaciteit van den condensator $= c$ is, dan bedraagt de frequentie:

$$n = \frac{I_2}{2\,\pi\,c\,\sqrt{E_2^{\,2} - E_1^{\,2}}}.$$

Bij de door mij gebruikte instrumenten waren de fouten bekend en zijn in de hier medegedeelde getallen reeds in rekening gebracht.

Als booglamp werd een kleine shunt-regulator van KÖRTING & MATTHIESEN gebruikt.

Reeks 1. Capaciteit 2,68 microfarad. Zelfinductie: koperdraad spiraal van 80 windingen door lucht geïsoleerd. Doorsnede 25 cM., hoogte 50 cM.

In de tabel vindt men achtereenvolgens opgegeven; I_1 de primaire gelijkstroom-intensiteit; E_1 de gelijkstroom-spanning; E_2 de aflezing van den thermischen-voltmeter; E_a de daaruit berekende wisselstroom-spanning; I_2 de intensiteit van den wisselstroom en eindelijk p het aantal perioden per seconde van den wisselstroom, berekend volgens de formule van PEUKERT.

I_1	E_1	E_2	E_a (ber.)	I_2	p.
1.9	37.0	44.0	23.7	1.8	4520
2.2	37.0	46.0	27.4	2.4	5230
2.6	37.5	43.0	21.1	2.1	5960
2.8	37.5	44.0	23.0	2.4	6450
3.2	38.0	42.7	19.6	2.5	8000
3.7	38.0	41.0	15.5	2 7	10390
4.1	38.0	40.0	12 8	3.0	13980

Reeks. 2. Capaciteit 1.68 mF. Verder als bij 1.

I_1	E_1	E_2	E_a (ber.)	I_2	p.
1.7	38	46	26	1.7	6200
2.4	39	46	24.5	2.1	8130
2.8	39	44	20.4	2.1	9820
3	38	42.7	19.6	2.3	11200
3.5	38.5	42	16.75	2.4	13590
3.7	38	42	18.3	2.7	13980

Reeks 3. Capaciteit bedraagt 1. Microfarad, de zelfinductie wordt geleverd voor de primaire spoel van een klein ijzerloos inductie-apparaat en bestaat uit 160 windingen 2 millimeter dik draad in 4 lagen. De uitwendige diameter bedraagt $3^1/_2$ cm., de lengte van de spoel 8 cm.

I_1	E_1	E_2	E_a (ber.)	I_2	p.
1.9	38	47.7	28.7	2.4	14950
2.3	38	47	26	2.6	17240
2.6	38	45	24.5	2.9	18820
2.9	38	43	20.1	2.8	22200
3.3	37	42	19.8	3.3	26600
3.6	37	42	19.8	3.5	28160
4.1	38	41	15.4	3.4	35100

Reeks 4. Capaciteit 0.5 mF. Verder als bij 3.

I_1	E_1	E_2	E_a (ber.)	I_2	p
1.9	35	47	31.3	2.51	25200
2.4	36	42	21.6	2.51	36800
2.7	35	40	19.4	2.7	44300
3.1	35	39	17.2	3	55550
3.4	35	37	12	3.2	84700
3.7	35	36.5	10.36	3.3	97700
3.9	35	36.5	10.36	3.4	100500

Reeks 5. Capaciteit 1 mF. Zelfinductie geleverd door primaire spoel van inductieapparaat (zonder ijzerkern) bestaande uit 40 windingen draad van 3.5 mm. dikte in 2 lagen. De uitwendige diameter van de spoel bedraagt 3.5 cm., de lengte 8 cm.

I_1	E_1	E_2	E_a	I_2	p.
1.9	38	50.4	33.2	4 68	22400
2.2	38	50.4	33.2	5.16	24700
2.6	38	50.4	33.2	5.55	26700
2.9	38	46	26.0	5.20	31800
3.2	37.6	46	26.5	6 15	37000
3.6	37	44	23.8	6.15	41200
3.7	38	43.2	22.8	6 24	43600
4.2	38	41	15.4	5.70	59200

Reeks 6. Capaciteit 0.3 mF. Verder als bij 5.

I_1	E_1	E_2	E_a	I_2	p.
2.1	35	50	35.7	4.1	61300
2.4	36	47 5	31	4.2	71900
2.9	35	42	23.2	4	91600
3.6	36	40.2	17.9	4.4	130000
4.2	35	36.3	9.75	3.6	196000

Duddell geeft in zijn mededeeling op, dat het hem gelukt was van 500 tot 10000 perioden per seconde te verkrijgen. Simon bereikt reeds de grens der hoorbaarheid en noemt 40000 perioden. Uit het bovenstaande blijkt, dat ik zeer veel hoogere frequenties heb kunnen verkrijgen. De getallen werden zelfs zóó hoog dat ik begon te twijfelen aan de juistheid. Ik heb intusschen geen principieele of methodische fout kunnen ontdekken. Daarentegen heb ik nog een physiologisch argument voor de juistheid. De fluitende booglamp geeft bij de lage frequenties zooals uit reeks 1 en 2 een muzikaal gehnid, dat gemakkelijk door het oor kan gecontroleerd worden en waarbij nog zeer goed schattingen van de intervallen mogelijk waren. Zoo gaf bij reeks 1 verhooging der stroomsterkte van 1.9 op 2.2 ampere duidelijk den indruk dat het gehnid één toon ruim in hoogte steeg, een interval van een seconde ruim. Bij plotselinge verhooging van

2.2 ampere op 3.2 ampere steeg de toonhoogte naar schatting een quint. Dit kwam vrij goed overeen met de berekende getallen.

Een verder argument heb ik geput uit de *hoorbaarheidsgrens*. In de reeksen werd het fluitend geluid steeds hooger bij vermeerdering der stroomsterkte totdat eindelijk de boog geen hoorbaar gelnid meer gaf. Een speciaal daartoe ingesteld onderzoek leerde dat deze overgang steeds optrad wanneer een frequentie van $\pm$ 42000 perioden overschreden werd, terwijl ik met behulp van een nieuw geijkt galton-fluitje van EDELMANN, vaststelde dat bij mij de hoorbaarheidsgrens ongeveer bij 43500 trillingen ligt. Ik meen hieruit te mogen afleiden, dat de gevolgde methode inderdaad vertrouwen verdient.

Bij de geheele reeks 6 was geen geluid meer te hooren. Bij de reeksen 1, 2 en 3 was bij elke aangewende stroomsterkte het fluiten aanwezig. Bij reeks 4 hoorde ik zeker nog geluid bij 2.4 ampere, terwijl bij 2.7 ampere twijfel bestond: ik meen echter ook door een oogenblikje een muzikaal gelnid gehoord te hebben. Nimmer was dat in die reeks bij 3.1 ampere het geval. Bij de reeks 5 hoorde ik in den regel bij 3.6 ampere het gelnid goed; bij 3.7 ampere bestond twijfel.

Ik meen dus dat wij in de hiermede gedeelde proeven getallen vinden, die als vrij nauwkeurig mogen worden beschouwd.

Daar verder de toon die de zingende booglamp geeft vrij luid is, zoodat een toon van 36800 in een aangrenzend lokaal hoorbaar is, bestaat hierin ook een zeer exact hulpmiddel bij gehoorsproeven van verschillenden aard.

Ik heb gepoogd de hoogste met mijne hulpmiddelen bereikbare frequentie te bepalen, en kan berichten dat het mij is mogen gelukken bij een capaciteit van 0.03 m.F. en een zelfinductie, bestaande uit 6 windingen koperband van ongeveer 13 cM. middellijn, de volgende aflezingen te verkrijgen.

$I_1 = 4.2$ Amp. $E_1 = 36$ V. $E_2 = 37.3$ V. en $I_2 = 0.49$ Ampere, waaruit E_{alt} op 9.7 Volt en p op **268000** kan berekend worden.

Ik ben overtuigd daarmede volstrekt niet de laatste bereikbare grens bereikt te hebben: integendeel, enkele aanwijzigingen zijn er, die de veronderstelling toelaten, dat nog bijna 10 maal hoogere frequenties kunnen verkregen worden. Daar mijn thermische ampèremeter echter een vrij hoogen weerstand bezit, bestaat vermoedelijk daarin een hindernis voor mij om dergelijke frequenties te bepalen.

Hoe moet de samenhang van frequentieverhooging met stroomsterktevermeerdering worden opgevat èn hoe moet deze verklaard worden. Klaarblijkelijk is het verschijnsel eenigszins analoog aan de toonverhooging die bij electromagnetisch gedreven stemvorken bij stroom-

sterkteverhooging valt op te merken. Nog fraaier hooren wij iets dergelijks bij het aanblazen van tongen zooals deze in harmonica's en mondharmonica's etc. worden aangetroffen: intusschen zijn deze twee feiten reeds verschillend in hun oorzaak en zeker dient in casu een andere verklaring gezocht te worden: hier moge intusschen slechts op de analogie gewezen worden. Die analogie laat echter reeds de gevolgtrekking toe, dat bij de hoogere stroomsterkten het electrisch systeem bestaande uit zelfinductie en capaciteit niet meer in zijn eigen toon trilt en dat wij den eigen toon eigenlijk alleen zouden kunnen verwachten bij een oneindig kleine sterkte van den constanten stroom.

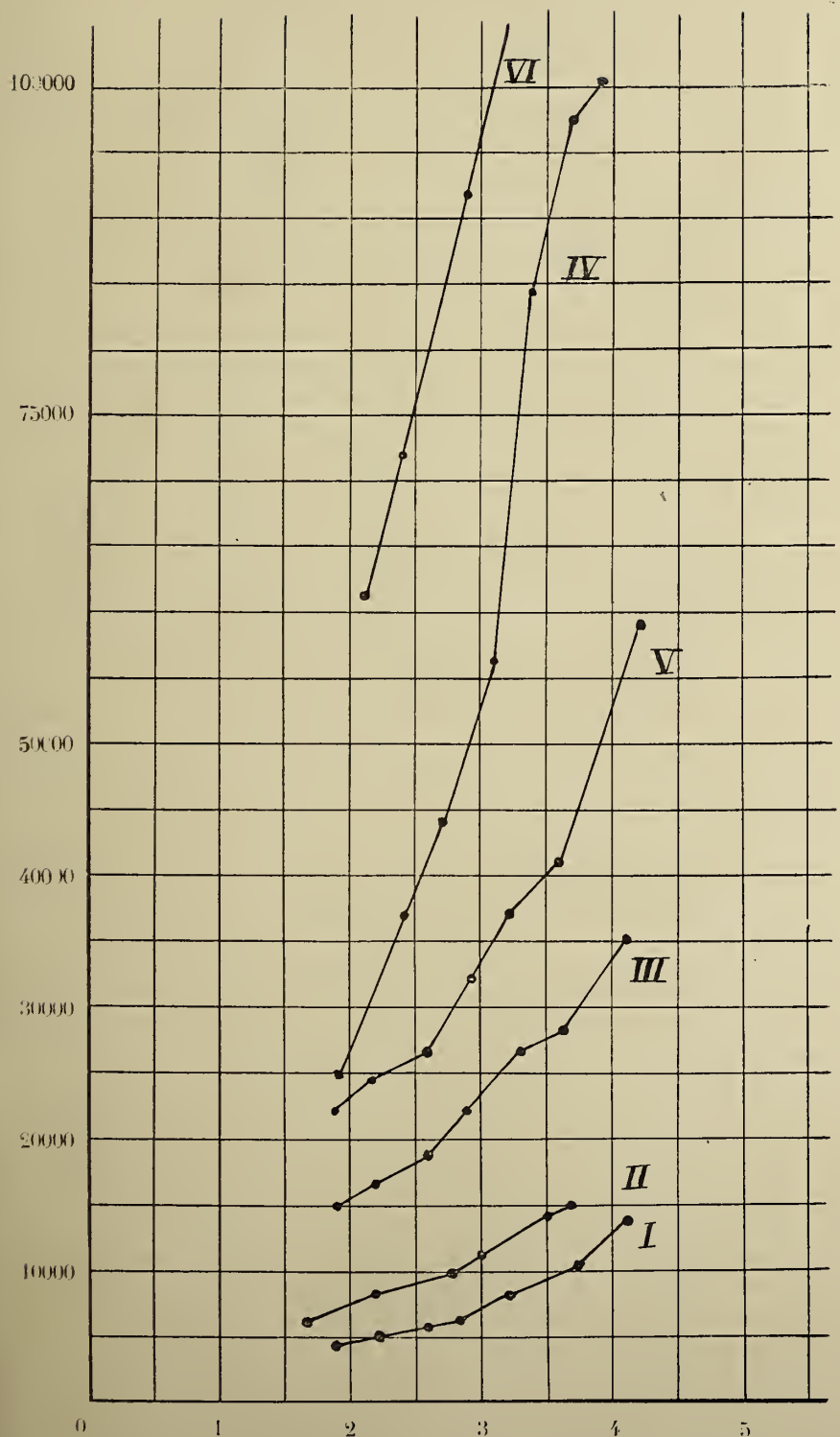
Ik heb ook getracht na te gaan welken invloed de *lichtboogspanning* uitoefent op de frequentie, en daarbij ben ik tot de conclusie gekomen dat verhooging van de lichtboogspanning een verlaging van de frequentie met zich medebrengt. De mate van vermindering der frequentie beantwoordt bijna geheel aan de daarbij gelijktijdig optredende vermindering der stroomsterkte: ik werkte namelijk met een accumulatorenbatterij van 110 Volt spanning. In dit geval veroorzaakt elke spanningsverandering ook een stroomsterkteverandering, zoolang de voorschakelweerstand constant blijft. Verander ik echter alleen de boogspanning terwijl door weerstandsuitschakeling de stroomsterkte constant gehouden wordt, dan verandert de frequentie ook nog eenigszins op de wijze, zooals hierboven werd aangegeven. Ik vond dan tevens een duidelijke verandering in de *intensiteit* van de toon, die zich ook documenteert door een verandering in de wisselstroomintensiteit. Steeg de spanning boven een bepaalde waarde, dan hield plotseling het fluiten op. Zeer kleine spanningen, onder de 40 Volt zijn het gunstigst bij de door mij gebruikte stroomintensiteiten.

Ik heb de verkregen getallen in curven tezaamgesteld en uit de figuren blijkt nog duidelijker hoe de frequentie toeneemt bij verandering van de stroomsterkte.

Het is niet onmogelijk dat een betrekkelijk eenvoudig verband bestaat tusschen trillingsfrequentie en stroomsterkte. Het bleek mij intusschen dat zich dat verband niet laat uitdrukken door een formule in den vorm van $p = a + bI + cI^2$

tenzij men b negatief neemt, waarbij een minimum voor $I = \frac{b}{2c}$ ontstaat: en dit feit komt mij onwaarschijnlijk voor.

Ook bleek mij dat geen eenvoudig lineair of quadratisch verband te vinden was tusschen de frequentie en de grootte van den voorschakel-weerstand — een verband waarnaar in ieder geval op theoretische gronden moest gezocht worden.



Ten slotte heb ik nog eenige andere eenvoudige formules getoetst

aan de resultaten. Hierbij bleek het dat een formule van de vorm

$$log\ p = a + b\ I,$$

waarin a en b constanten, p weder de frequentie, I de stroomsterkte voorstelt, werkelijk eenigermate aan de verkregen feiten beantwoordt.

Zoo vond ik b.v. bij de berekening van de eerste reeks, dat de constanten: $a = 3.23522$ en $b = 0{,}2165$ vrij gunstig aan de resultaten der proeven beantwoordden, dus

$$log\ p = 3.23522 + 0.2165\ I.$$

I	$log\ p$ (ber.)	$log\ p$ (waarg.)	ρ	p (ber.)	p (waarg.)
1.9	3.64757	3 65514	+ 0 00857	4432	4520
2.2	3.71452	3.71850	+ 0.00698	5147	5230
2.6	3.79812	3.77525	— 0.02287	6282	5960
2.8	3.84142	3.80956	— 0.03186	6941	6450
3.2	3.92802	3.90309	— 0.02493	8473	8000
3.7	4.03627	4.01662	— 0.01965	10871	10390
4.1	4.12287	4.14364	+ 0.02077	13270	13920

De gemiddelde fout van $log\ p$ bedraagt $\sqrt{\frac{1}{6}\Sigma(\rho)^2} = 0{,}02272$ zoodat de gemiddelde foutenfactor van p bedraagt 1.053 en de gemiddelde fout van p 5.3 %.

Indien wij nagaan, dat bij de berekening van p (waarg.) steeds 3 galvanometeraflezingen noodig zijn, die elk op zichzelve op minder dan 0.5 % nauwkeurig kunnen zijn, doch die — daar zij gelijktijdig moet worden afgelezen — zeker veel minder nauwkeurig zullen zijn — dan is een dergelijke fout van 5.3 %, die een interval van minder dan een halve toon bedraagt, niet buitensporig te noemen.

Voor rij 2 vind ik: $log\ p = 3.47786 + 0.18453\ I.$

I	$log\ p$ (ber.)	$log\ p$ (waarg.)	ρ	p (ber.)	p (waarg.)
1.7	3.79156	3.79239	+ 0.00083	6189	6200
2.4	3.92073	3.91009	— 0.01064	8332	8130
2.8	3.99454	3.99211	— 0.00243	9875	9820
3.0	4.03145	4.04922	+ 0.01777	10751	11200
3.5	4.12371	4.13322	+ 0.00951	13296	13590
3.7	4.16062	4.14551	— 0.01511	14475	13980

$$\varrho\ (gem.) = \sqrt{\frac{1}{5}\,\Sigma\,(\varrho)^2} = 0.01228$$

gemidd. fout van één waarneming 2.867 %.

Rij 3. $\quad log\ p = 3.84563 + 0.17062\ I.$

I	$log\ p$ (ber.)	$log\ p$ (waarg.)	ϱ	p (ber.)	p (waarg.)
1.9	4.16981	4.17464	0.00483	14785	14950
2.3	4.23806	4.23654	0.00152	17300	17240
2.6	4.28927	4.27462	0.01465	19466	18820
2.9	4.34043	4.34635	0.00592	21900	22200
3.3	4.40868	4.42488	0.01620	25626	26600
3 6	4.45986	4.44963	0.01023	28831	28160
4.1	4.54517	4.54531	0.00014	35089	35100

$$\varrho\ (gem.) = \sqrt{\frac{1}{6}\,\Sigma\,(\varrho)^2} = 0.01035$$

gemiddelde fout van één waarneming 2.412 %.

Rij 4. $\quad log\ p = 3.80102 + 0.31641\ I.$

I	$log\ p$ (ber.)	$log\ p$ (waarg.)	ϱ	p (ber.)	p (waarg.)
1 9	4.40220	4.40140	— 0.00080	25247	25200
2.4	4.56280	4.56585	+ 0.00305	36542	36800
2 7	4.65532	4.64640	— 0.00892	45219	44300
3.1	4.78189	4.74468	— 0.03721	60519	55550
3.4	4.87681	4.92788	+ 0.05107	75303	84700
3.7	4.97174	4.98989	+ 0.01815	93700	97700
3.9	5.03502	5.00217	— 0.03285	108400	100500

$$\varrho\ (gem.) = \sqrt{\frac{1}{6}\,\Sigma\,(\varrho)^2} = 0.02994$$

gemiddelde fout van één waarneming 7.14 %.

Rij 5. $log\ p = 3.98960 + 0.17902\ I.$

I	$log\ p$ (ber.)	$log\ p$ (waarg.)	ρ	p (ber.)	p (waarg.)
1.9	4 32974	4.35025	+ 0.02051	21367	22400
2.2	4.38344	4.39270	+ 0.00926	24179	24700
2.6	4.45505	4 42651	− 0.02854	28513	26700
2.9	4.50876	4.50243	— 0.00633	32267	31800
3.2	4.56246	4.56820	+ 0.00574	36514	37000
3.6	4.63407	4.61490	— 0 01917	43060	41200
3.7	4.65197	4.63949	— 0.01248	44871	43600
4.2	4.74148	4.77232	+ 0.03084	55141	59200

$$\varrho\ (gem.) = \sqrt{\frac{1}{7}\Sigma\,(\varrho)^2} = 0.02024$$

gemiddelde fout van één waarneming 4.77 %.

Rij 6. $log\ p = 4.31949 + 0.22466\ I.$

I	$log\ p$ (ber.)	$log\ p$ (waarg.)	ρ	p (ber.)	p (waarg.)
2.1	4.79128	4.78746	— 0.00382	61841	61300
2.4	4.85867	4.85673	— 0.00194	72222	719 0
2.9	4.97100	4.96190	— 0.00910	93540	91600
3.6	5.12827	5.11394	— 0.01433	134360	130000
4.2	5.26306	5.29226	+ 0.02920	183257	196000

$$\varrho\ (gem.) = \sqrt{\frac{1}{4}\Sigma\,(\varrho)^2} = 0.01702$$

gemiddelde fout van één waarneming 4.00 %.

De hierboven genoemde empirische formule geeft, zooals men ziet, in het bereik der gebruikte stroomintensiteiten met vrij goede benadering weer, op welke wijze de frequentie van den wisselstroom toeneemt bij verhooging der gelijk-stroom-intensiteit. Meer dan dit geeft de formule echter niet. In 't bijzonder moet ik opmerken dat zij voor extrapolatie niet zeer vertrouwbaar is: het onderzochte gebied is te zeer beperkt en de nauwkeurigheid onvoldoende om de

formule hiervoor te mogen aanwenden. Dat blijkt direct, wanneer men extrapoleert met stroomsterkte = nul: men vindt dan voor de frequentie in reeks 4 6324, tegen een frequentie 7009 in reeks 3. Toch zou theoretisch de frequentie in reeks 3 juist $\sqrt{2}$ maal kleiner moeten zijn dan in reeks 4.

Het is mogelijk, dat bij de aanwending eener nog meer nauwkeurige methode, getallen verkregen worden die de opstelling eener betere empirische formule toelaten, en die tevens een beter inzicht geeft in het door mij medegedeelde verschijnsel.

Nog een opmerking zij mij vergund. Ik heb getracht met behulp van stuifmeelfiguren volgens KUNDT de toonhoogte te bepalen der hoorbare en onhoorbare luchttrillingen die door den fluitenden boog worden opgewekt. Dit is mij echter niet gelukt. Daarentegen gaven mij de zooveel snellere oscilleerende ontladingen van een Leidsche flesschenbatterij door een inductieven weerstand bijna altijd regelmatige trillingsfiguren. Waarom de fluitende lichtboog minder gunstig werkt zoude ik niet durven beslissen: het schijnt mij echter dat de intensiteit van het geluid niet groot genoeg is.

Litteratuur:

W. DUDDELL. The Electrician N°. 1178, 14 Dec. 1900.
N°. 1179, 21 Dec. 1900.
W. PEUKERT. E. T. Zeitschr. Heft 23, pag. 467. 1901.
TH. SIMON. Wied. Ann. 64. S. 233. 1898.
" Phys. Zeitsch. II. S. 253. 1901.
" " " III. S. 279. 1902.
PAUL JANET. Compt. Rend. Acad. d. Sc. 1902 N°. 8, 24 février.
" " " " " " 1902 N°. 15, 14 avril.
WERTHEIM SALOMONSON. T. v. Gen. 1902. Versl. v. d. Vereeniging v. Electrotherapie.
" Mededeelingen aan het Congres voor Electrotherapie te Berne.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan: *„Eenige opmerkingen over den gang der molekulaire transformatie"*.

Ik meen te mogen onderstellen dat het algemeen bekend is dat bij azijnzuur, hetwelk als een mengsel van enkel- en dubbelmolekulen te beschouwen is, het aantal dubbelmolekulen afneemt als men deze stof in den verzadigden damptoestand onderzoekt bij stijgende temperatuur. Dit geldt ook voor NO_2. Uit deze twee meest bekende

voorbeelden van molekulaire transformatie zou men licht kunnen besluiten dat deze gang de eenig mogelijke is. Het is evenwel gemakkelijk in te zien dat ook de omgekeerde gang kan voorkomen, en uit de figuur (1) van de mededeeling van BAKHUIS ROOZEBOOM in het Verslag der vorige zitting meen ik te mogen afleiden, dat bij de molekulaire transformatie van acetaldehyd en paraldehyd deze omgekeerde gang misschien voorkomt.

Nemen wij de vergelijking der molekulaire transformatie, zooals die voorkomt Cont. II, pag. 29, nl.

$$log \frac{(v-b)x}{(1-x)^2} = \frac{2(E_1-E_2)}{R_1 T} + 1 - \frac{2(H_1-H_2)}{R_1}$$

De grootheid $1-x$ dezer vergelijking stelt de gewichtshoeveelheid voor der enkelvoudige molekulen en x is dus de gewichtshoeveelheid der dubbelmolekulen. Werden n-voudige molekulen gevormd, dan zou de vergelijking veranderen in:

$$log \frac{(v-b)^{n-1}x}{(1-x)^n} = \frac{A}{T} + B.$$

Het is waar dat ik deze vergelijking alleen deze eenvoudige gedaante heb kunnen doen aannemen door omtrent de grootheden a en b onderstellingen aan te nemen, die alleen vervuld zullen kunnen zijn, als de n-voudige molekulen zouden mogen beschouwd worden als een bloote naastelkanderligging der enkelvoudige molekulen, welke zonder verdere ingrijpende veranderingen in de struktuur tot stand zou kunnen komen. Maar aangezien ik de gegeven formule alleen wil toepassen voor verzadigden damp onder niet hooge spanning, in welk geval de invloed der grootheden a en b kan verwaarloosd worden, zullen wij ze als genoegzaam exact mogen beschouwen.

Wij leiden daaruit af:

$$(n-1)\frac{dv}{vdT} + \frac{dx}{dT}\left(\frac{1}{x} + \frac{n}{1-x}\right) = -\frac{A}{T^2}.$$

Voor verzadigenden damp onder niet grooten druk is:

$$pv = R_1 T\left(1 - \frac{n-1}{n}x\right),$$

waaruit volgt:

$$\frac{dp}{pdT} + \frac{dv}{vdT} = \frac{1}{T} - \frac{\frac{n-1}{n}\frac{dx}{dT}}{1-\frac{n-1}{n}x}.$$

De substitutie van de boven gevonden waarde voor $\frac{1}{v}\frac{dv}{dT}$ voert tot de vergelijking:

$$T\frac{dx}{dT}\frac{1}{x(1-x)(1-\frac{n-1}{n}x)} = (n-1)\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}-1\right)-\frac{A}{T}.$$

Het aantal n-voudige molekulen zal dus in den verzadigden damp met de temperatuur toe- of afnemen, naar gelang

$$(n-1)\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}-1\right) > \frac{A}{T}$$

is, of omgekeerd.

Voor een normale stof is $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ approximatief gelijk aan $7\frac{T_{cr}}{T}$. Voor een stof waarin molekulaire transformatie plaats vindt zal de factor 7 veranderd moeten worden, en zal deze factor zelfs meer of minder groote verandering met de temperatuur ondergaan. Maar als wij niet een volkomen juiste numerieke bepaling wenschen, en slechts vragen: Is er tweërlei gang in de afhankelijkheid van x met de temperatuur mogelijk? dan kunnen wij het volgende stellen:

„Is de warmte welke ontwikkeld wordt bij de vereeniging tot n-vondige molekulen zoo groot, dat zij evenals bij azijnzuur vèr overtreft $(n-1)\,7\,T_{cr}$ dan zal de verzadigde damp bij verhooging van temperatuur minder geassocieerd zijn. Is deze warmte veel kleiner dan $(n-1)\,7\,T_{cr}$ dan zal het omgekeerde plaats vinden".

Gaat men tot verzadigde dampen over van grooteren graad van verdichting en nadert men de kritische temperatuur, dan zal het verschil in den gang verdwijnen.

Beschouwt men in de vergelijking:

$$(n-1)\frac{T}{v-b}\frac{dv}{dT}+T\left(\frac{1}{x}+\frac{n}{1-x}\right)\frac{dx}{dT} = -\frac{A}{T}$$

de waarde van $-\frac{T}{v-b}\frac{dv}{dT}$ voor verzadigden damp bij alle temperaturen tusschen 0 en T_{cr} dan heeft deze grootheid, voor zekere waarde van T een minimumwaarde. Voor zeer lage temperaturen kan zij gelijk gesteld worden aan $f\frac{T_{cr}}{T}$, en voor het absolute nulpunt is zij dus oneindig. Maar ook bij $T=T_{cr}$ zal zij oneindig groot zijn, omdat $-\frac{dv}{dT}$ voor het kritisch punt oneindig groot is. De waarde van T, waarvoor die minimumwaarde intreedt, zou voor normale stoffen een gelijke fractie van T_{cr} zijn. Voor stoffen met molekulaire transformatie komt er verschil in de waarde van die fractie. Zij kan uit de waarnemingen van Sidney Young voor vele stoffen ten minste bij benadering worden berekend.

Boven de temperatuur, waarvoor $-\frac{T}{x-b}\frac{dx}{dT} = \frac{A}{T}$ is, wordt ook voor azijnzuur $\frac{dx}{dT}$ weder positief. Er is dus voor stoffen die zich als azijnzuur gedragen een minimum voor x. De fig. (1) van Bakhuis Roozeboom geeft nu ook voor paraldehyd zulk een minimum te zien, en daaruit zou dan volgen dat deze transformatie den gang van azijnzuur volgde. Toch acht ik het mogelijk dat dit minimum bij nauwkeurig rechtstreeks onderzoek zou blijken niet te bestaan. Als het werkelijk bestaat, dan zal het waarschijnlijk bij veel hoogere waarde van T moeten gevonden worden.

Maar al mocht ten slotte blijken dat ook deze transformatie tot het type van azijnzuur behoort, toch acht ik het niet overbodig er op te hebben gewezen, dat ook de andere gang mogelijk is. De abnormaliteit van stoffen als de alcoholen, water enz. wordt toegeschreven aan mogelijke molekulaire transformatie, en toch blijkt de verzadigde damp dezer stoffen, naarmate deze tot lagere temperaturen behoort, steeds meer en meer aan de wetten der volkomen gassen te gehoorzamen. Zoo wijst alles er op dat verzadigde waterdamp bij 100°, een densiteit bezit welke circa $2^1/_2$ pCt. grooter is dan uit de toepassing der gaswetten zou volgen; terwijl de verzadigde damp van water bij gewone temperatuur een densiteit bezit welke niet merkbaar kan afwijken van wat uit de toepassing van de wetten van Boyle en Gay-Lussac volgt. Was alleen het type azijnzuur bij de molekulaire transformatie mogelijk dan zou de onderstelling dat ook bij water deze transformatie bestaat medebrengen dat bij het verlagen der temperatuur de afwijking steeds grooter zou gevonden worden. Hoogstwaarschijnlijk zal bij verzadigden waterdamp van 100 graden deze afwijking van $2^1/_2$ pCt., waarvan geen rekenschap kan gegeven worden door de gewone afwijking bij normale stoffen van de gaswetten, door de aanwezigheid van meer complexe molekulen worden veroorzaakt; maar tegelijkertijd zullen wij dan ook moeten aannemen dat de transformatiewarmte beneden de grens ligt, die hier boven is aangegeven.

De vergelijking, waarvan wij hier gebruik hebben gemaakt, (Cont. II, pag. 29), was daar afgeleid door rechtstreeks toe te passen het evenwichtsprincipe, volgens hetwelk een gegeven hoeveelheid stof zich bij gegeven temperatuur in een gegeven volume zoodanig schikt, dat de vrije energie een minimum is. Daarom moest een bepaalde hoeveelheid stof, bijv. de gewichtseenheid worden aangenomen, die zich splitsen kon in $1-x$ gram enkelvoudige, en x gram dubbelmoleknlen. Bij verandering van x veranderde de totale hoeveelheid niet.

Men kan echter ook een mengsel beschouwen, bestaande uit een aantal van $1-x$ enkelvoudige en x meervoudige moleknlen en dan de stelling toepassen dat, als er evenwicht is, de thermodynamische potentiaal voor een molekulaire hoeveelheid der meervoudige molekulen n maal grooter is dan voor de enkelvoudige molekulen. Natuurlijk dat dan echter ook de lineaire functie van x, die anders weggelaten kon worden, behouden moet worden. Stelt men dan:

$$\zeta = MRT\{\mu + (1-x)\,l\,(1-x) + x\,l\,x\} + T\{\alpha\,(1-x) + \beta\,x\} + \gamma\,(1-x) + \delta\,x$$

dan wordt:

$$\zeta - x\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{pT} = MRT\{\mu - x\mu'_x + l\,(1-x)\} + \alpha T + \gamma,$$

en $$\zeta + (1-x)\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{pT} = MRT\{\mu + (1-x)\,\mu'_x + lx\} + \beta T + \delta.$$

Uit $\zeta + (1-x)\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{pT} = n\left\{\zeta - x\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{pT}\right\}$ leidt men dan af:

$$log\,\frac{x}{(1-x)^n} = (n-1)\{\mu - x\mu'_x\} - \mu'_x + B + \frac{A}{T}.$$

Deze laatste vergelijking voert nog op eenvoudiger wijze tot de verkregen uitkomsten dan de oorspronkelijk gebezigde. Zij heeft daarbij het voordeel, dat de gewone beteekenis van x en μ, zooals die in de theorie van een binair stelsel is vastgesteld, onveranderd behouden kan worden.

Voor het onderzoek van den gang der molekulaire transformatie zijn dergelijke omzettingen als die van acetaldehyd en paraldehyd, omzettingen die men naar believe door een katalysator kan te voorschijn roepen, en waarbij de samenstelling proefondervindelijk kan worden bepaald, van het hoogste gewicht. Bij omzettingen als die van azijnzuur is de dichtheid het eenige kenmerk voor de mate van omzetting — en dat kenmerk faalt, zoodra men bij omstandigheden werkt, waarbij de afwijking van de gaswetten aanzienlijk is. Van daar dat het proefondervindelijk onderzoek het bestaan van een minimum in het aantal dubbelmoleknlen bij den verzadigden damp van azijnzuur, niet bij machte is aan te toonen. Bij de temperatuur, waarbij de theorie dat minimum voorspelt, en die waarschijnlijk tusschen 0.8 T'_{cr} en 0.9 T'_{cr} ligt, is de dichtheid van den verzadigden damp reeds groot genoeg om het schier onmogelijk te maken iets met zekerheid omtrent den gang der transformatie af te leiden.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan: *„Kritische verschijnselen bij gedeeltelijk mengbare vloeistoffen."*

De mededeeling van KUENEN onder bovenstaanden titel, in het Verslag der vorige zitting voorkomende, heb ik met groote belangstelling gelezen, en zij geeft mij aanleiding de volgende opmerkingen in overweging te geven.

In mijn mededeeling van 25 Maart 1899 ben ik uitgegaan van de gedachte dat de reeks van plooipunten, die bij de verschillende temperaturen kunnen voorkomen, hetzij men ze samengroepeert tot een plooipuntslijn, hetzij dat men in het x,v-vlak hun plaats aanwijst, moet vormen één of meer samenhangende lijnen — natuurlijk in mathematischen zin samenhangend.

Toen nu het experiment bijv. bij ethaan en ethylalcohol twee niet samenhangende plooipuntslijnen had geleverd, heb ik ze door een theoretisch gedeelte vereenigd.

Wil men de gevonden stukken lijn tot één lijn vereenigen, dan kan dit op twee eenvoudige wijzen geschieden. 1°. of door ze te vereenigen zóó dat de lijn, ook wat haar richting aangaat, continu verloopt. 2°. of door tusschen de beide einden der experimenteel bepaalde gedeelten een stuk lijn te trekken, dat in die einden plotselinge verandering van richting vertoont, en dan ongeveer verloopt zooals de driephasendruk, maar steeds beneden dien driephasendruk blijvende.

Ik heb toen gemeend de twee stukken plooipuntslijn op de eerstgenoemde wijze te moeten vereenigen. De bijzonderheden die dan voorkomen, nl. het bestaan van een minimum en van een maximum temperatuur, waren door het experiment als mogelijk en werkelijk voorkomend aangetoond. In elk geval de minimumtemperatuur. Terwijl de bijzonderheid welke voorkomt, als men op de andere wijze vereenigt, nl. de plotselinge richtingsverandering, nooit voorgekomen was.

Heeft men nu eenmaal een keuze gedaan, en wil men de beteekenis daarvan nagaan, dan moeten al de gevolgtrekkingen natuurlijk met die keuze in overeenstemming zijn. Van die gevolgtrekkingen zal ik eenige herinneren. 1°. er is dan een mengsel met minimum kritische temperatuur. 2°. er is een mengsel met maximum kritische temperatuur. 3°. er zijn plooipunten buiten de grenzen van de driephasentemperatuur, die niet kunnen worden waargenomen, omdat zij boven het empirische ψ-vlak liggen.

Dan kan het niet anders of er moet zich bij zekere temperatuur

een plooi afsnoeren van de hoofdplooi, die bij hoogere waarde van T (de maximum kritische temperatuur) tot een punt is samengetrokken. In het kort dan heb ik van het verschijnsel een volkomen juiste beschrijving gegeven Cont. II, pag. 187 enz.. Wanneer dus KUENEN de wijze waarop de vereeniging der twee experimenteel bepaalde stukken der plooipuntslijn tot stand is gebracht, als juist accepteert, dan moet ik het als inconsequent beschouwen, wanneer hij zwarigheid maakt tegen de interpretatie.

Maar een belangrijker vraag is of de gedane keuze juist is. En dus of de vereeniging der beide deelen der lijn niet veeleer met twee plotselinge veranderingen in de richting geschieden moet. Dit heeft dan tegelijkertijd deze beteekenis: Is het plooipunt, waarvan het theoretische stuk den loop aangeeft ook misschien een ander plooipunt dan dat, waarvan de experimenteele lijn den loop aangeeft? Nu lees ik wel in KUENEN's mededeeling pag. 321, dat hij met behulp van andere lijnen de oorspronkelijk door mij gegeven figuur heeft afgeleid. Maar ik meen dat zoo te moeten opvatten dat hij zich daardoor van de mogelijkheid heeft kunnen overtuigen, dat de twee eindpunten der experimenteele takken vereenigd kunnen worden. De wijze waarop die vereeniging tot stand moet gebracht worden kan, dunkt mij, daardoor niet uitgemaakt worden. Reeds sedert eenigen tijd was ik ten opzichte dezer vraag aan het wankelen gebracht. De vloeiende aaneenvoeging eischt dat er een mengsel met maximum èn een met minimum kritische temperatuur besta. En ofschoon ik in mijn stuk van 1899 de verwachting uitspreek dat het wel gelukken zal daarvan rekenschap te geven, moet ik erkennen dat verder onderzoek mij meer en meer er toe gebracht heeft het bestaan van een maximum temperatuur onwaarschijnlijk te achten.

Wat m. i. de zaak beslist is het door KUENEN in experimenteel bepaalde gedeelte der plooipuntslijn, hetwelk bij het kritisch punt van methylalcohol aanvangt, en dat den loop van een plooipunt aangeeft, dat bij een plooi behoort, die haar top heeft naar de zijde der kleine volumes. Dat $\frac{dp}{dT}$ negatief is, of in elk geval kleiner dan $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, is met de omstandigheid dat $\left(\frac{d^2v}{dv^2}\right)$ positief is, geheel in overeenstemming.

Was bij deze plooi het toppunt naar de zijde der groote volumes gekeerd, dan zou ook voor het geval van ethaan en methylalcohol door een maximum en minimum T_{cr} aan te nemen den loop kunnen verklaard worden. Nu echter schijnt mij niet anders mogelijk dan met KUENEN aan te nemen, dat het theoretische deel van een plooipuntslijn den loop aangeeft van een punt dat door KORTEWEG

o. a. geteekend is in Archives Neérl. XXIV, pag. 305, fig. 12, en dat bij een zijplooi behoort, als men de connodale lijn dier zijplooi vervolgt ook in het labiele gebied. De discontinuïteit in de richting der lijn volgt dan daarnit dat het theoretische gedeelte den loop van een ander plooipunt voorstelt, dan het praktische gedeelte voorstelt.

Keeren wij tot het geval van ethaan en ethylalcohol terug, dan begint bij T_B een uitbuiging in de spinodale lijn naar de zijde der kleine volumes, en daarmede een nieuwe connodale lijn, die als men ze ook in het labiele gedeelte vervolgt, een nieuw plooipunt bezit. Met andere woorden: het bestaande plooipunt splitst zich in twee. Dit tweede plooipunt ligt aan de ethaanzijde, en zal zich in den beginne met groote snelheid bewegen. Bij hoogere waarden van T verbreidt zich de zijplooi, en tengevolge daarvan krimpt dat gedeelte der hoofdplooi, dat aan de ethaanzijde het plooipunt bezat samen. Op het oogenblik dat dat gedeelte zou verdwijnen is het genoemde tweede plooipunt samengevallen met het plooipunt dat in A is geteekend (zie fig. (1) van pag. 319). In de details is er met Kuenen's beschrijving verschil, maar eerst tal van figuren zou noodig zijn om dat verschil duidelijk aan te toonen, maar dan ook om tot overeenstemming te geraken.

Voor het geval van ethaan en methylalcohol valt dan bij T (zie fig. 2, pag. 326) dat theoretische plooipunt dat bij de zijplooi van de alcoholzijde behoort met het praktische van de ethaanzijde samen. Bij lagere waarde van T beweegt het zich in het xv-vlak naar de alcoholzijde toe om in het limietgeval bij steeds afnemende waarde van T asymptotisch te naderen tot het plooipunt, waarmede het een „système double hétérogène", (terminologie van Korteweg) vormt. Brengt men deze reeks van punten in de plooipuntslijn over, dan moet natuurlijk aan den eisch voldaan worden, welke voortvloeit uit het feit dat zij beneden den driephasendriehoek liggen, en wel aan de zijde der kleine drukkingen. Bij lage T zelfs in het gebied der negatieve drukkingen. Fig. 2 van Kuenen (pag. 326) moet dus van af het punt A met een theoretische lijn worden aangevuld, welke onmiddellijk naar lagere temperaturen terugloopt en beneden de lijn van den driephasendruk ligt. De asymptoot waartoe de bovenste tak, welke in C_2 begint, nadert, zal ook asymptoot voor den theoretischen tak zijn. Ook voor dezen laatsten tak moet $\left(\frac{d^2v}{dv^2}\right)$ positief zijn en dus

$$\frac{dp}{dT} < \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

Schijnbaar is het snelle stijgen van dezen tak bij lage waarde van

T daarmede in strijd. Alleen als men in acht neemt dat ook $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ voor waarden van v, die tot het limietvolume naderen, tot oneindig nadert, verdwijnt deze schijnbare tegenstrijdigheid.

Het verrassende, ten minste voor mij, bestaat hierin dat deze theoretische plooipunten nu dienen om continuïteit te geven voor den gang der praktische plooipunten. Maar aan den anderen kant versterkt mij de omstandigheid, dat nu ook voor den loop dezer theoretische plooipunten een zoo belangrijke en tegelijk in den grond der zaak, zoo eenvoudige beteekenis is gevonden, in de meening dat nu een juiste beschrijving van het verschijnsel is gegeven, ten minste voor die gevallen, waarin de lengteplooi haar top heeft aan den kant der kleine volumes.

Maar heeft de beschrijving van het verschijnsel in juistheid gewonnen, aan den anderen kant moet geconstateerd worden dat de kans op verklaring van het verschijnsel nu niet een schrede voorwaarts gedaan heeft, maar weder verminderd is. Wij zullen dus nu niet meer hebben te zoeken naar de omstandigheid waaronder een mengsel van twee stoffen een maximum en minimum kritische temperatuur bezitten kan. Ook de vraag of de grootte van het molekuul der normale stof invloed op den gang heeft, heeft aan rechtstreeksche beteekenis verloren. De vraag of, als men inplaats van ethaan een hoogeren term uit deze koolwaterstofreeks neemt de scheiding in het tweeërlei gedrag, dat bij ethaan tusschen methyl- en ethylalcohol ligt, naar een hoogeren alcohol is overgegaan, heeft aan oogenblikkelijk belang verloren [1]). In vele opzichten gevoel ik mij teruggedrongen naar mijn oorspronkelijk standpunt, n.l. zoeken naar een oorzaak waardoor de spinodale lijn een uitbuiging naar den kant der kleine volumes verkrijgt. Bij een mengsel van een normale stof met een associeerende kan die misschien gevonden worden in de omstandigheid, dat $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ bij zulk een mengsel abnormaal hooge waarden verkrijgen kan. Dan zal ook, daar voor de spinodale lijn de vergelijking geldt:

$$-\frac{\partial p}{\partial v}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^2,$$

[1]) Reeds geruimen tijd was in het Amsterdamsche laboratorium de proef voorbereid om te onderzoeken of propaan de genoemde grens zou brengen tusschen ethyl- en propylalcohol. Maar zij die zich met dat onderzoek zouden bezighouden, zijn telkens door onafwijsbare andere bezigheden daarin verhinderd geworden.

de waarde van $-\frac{\partial p}{\partial v}$ abnormaal hoog kunnen zijn. Dan is er zeker rekenschap gegeven van de genoemde uitbuiging. Maar tusschen deze opmerking en een voldoende berekening ligt waarschijnlijk nog een groote afstand.

In elk geval is door deze waarnemingen van KUENEN, die ik hoop dat hij nog met vele vermeerderen zal, de kennis van de kritische verschijnselen van niet mengbare stoffen belangrijk toegenomen.

Oceanographie. — De Heer HOEK geeft, bij de aanbieding van een exemplaar der protocollen van de verschillende voor de voorbereiding van het internationale onderzoek der zee gehouden conferenties, een overzicht van den stand dier voorbereiding en voegt daaraan toe eene korte uiteenzetting van de wijze, waarop door Nederland aan dat onderzoek zal worden deelgenomen.

In eene historische schets zet hij uiteen, hoe onafhankelijk van elkander van twee zijden pogingen in het werk gesteld waren, om tot zulk een gemeenschappelijk onderzoek te komen: n.l. van den kant van Zweden in overleg met Noorwegen en Engeland en van de zijde van Duitschland in samenwerking met Nederland. Terwijl toen zij, die aan de Noord- en Westzijde van het onderzoekingsgebied aan het vraagstuk hun aandacht geschonken hadden, bij voorkeur het oog gevestigd hielden op den hydrographischen — chemisch-physischen — kant van het zeeonderzoek, kwamen voor hen, die zich aan de zuidzijde van het onderzoekingsgebied tot voorbereiding van internationale samenwerking aangordden, de biologische quaesties, in verband met de daarbij in aanmerking komende visscherij-belangen, het meest op den voorgrond. Eerst toen men tot het inzicht gekomen was, niet alleen, dat het geheele gebied van onderzoek een samenhangend geheel vormde en het van een wetenschappelijk standpunt dus eigenlijk onmogelijk was zich uitsluitend met het bewerken van een der zijden van dat gebied bezig te houden, maar ook, dat het in de practijk, bij de uitvoering, de grootste voordeelen opleverde, als men aan de uitwerking van een zoo ruim, zoo veelzijdig mogelijk program samenwerkte — eerst toen is men er in geslaagd toezegging tot deelneming te verkrijgen van den kant der bij de zaak geïnteresseerde regeeringen.

De eer hier het initiatief genomen en tot het houden van eene eerste bespreking de noodige stappen gedaan te hebben, komt toe aan Zweden en wel in het bijzonder aan Prof. P. PETTERSSON van de hoogeschool te Stockholm. Steunende op zijne vrienden CLEVE

(Upsala) en EKMAN (Göteborg) wist hij zijne regeering te bewegen tot het bijeenroepen van eene internationale conferentie, die daarop in Juni 1899 gehouden werd. Door afgevaardigden van al de rondom de Noord- en Oostzee gelegen Staten werd aan deze conferentie deelgenomen en het resultaat was, dat een eerste program voor de gemeenschappelijk in te stellen onderzoekingen ontworpen werd. Op die eerste conferentie volgde (in Mei 1901) eene tweede te Christiania, in Juli van dit jaar eene derde te Kopenhagen. Acht staten — Denemarken, Duitschland, Finland, Groot-Brittannië, Nederland, Noorwegen, Rusland en Zweden — waarbij zich, naar voorzien wordt, spoedig ook België zal aansluiten en waarbij zich later wellicht ook Frankrijk zal voegen — hebben zich thans met elkander vereenigd, om voortaan volgens een gemeenschappelijk program te werk te gaan, op overeenkomstige wijze dus, bij het onderzoek der zee, van hare physische gesteldheid, zoowel als van het zoo uiterst rijke organische leven, waarvan zij het tooneel is.

Wat nu dat program meer in bijzonderheden aangaat, zoo deelt Spreker mede, dat het, zooals het oorspronkelijk te Stockholm werd opgesteld, betrekkelijk eenvoudig en weinig uitvoerig was; dat het echter te Christiania, vooral wat het biologisch deel betrof, onder den invloed van enkele gedelegeerden eene zoo groote uitbreiding in zijne onderdeelen had ondergaan, dat eigenlijk geen der landen over de hulpmiddelen beschikte, om het aanstonds met vrucht in zijn geheel in bewerking te kunnen nemen. Daarom was op de in deze zomer te Kopenhagen gehouden bijeenkomst besloten, zich wat het biologisch deel van die samenwerking betrof, voorloopig te bepalen tot de bewerking van een gering aantal maar bij uitstek gewichtige vraagstukken.

Het program bestaat n.l. uit twee hoofddeelen en wel:

I. uit een zoogenaamd hydrografisch, beter physisch-chemisch deel en II. uit een biologisch deel, waarbij uit den aard der zaak de verschillende, visscherijbelangen rakende, quaesties betrokken zijn.

Het chemisch-physisch deel van het onderzoek — wat onze Duitsche naburen noemen: die Physik des Meeres — geschiedt voor een deel op zee, voor een deel in het laboratorium aan land. Door elk der deelnemende staten worden jaarlijks op overeengekomen tijdstippen zoogenaamde termijnvaarten gehouden, langs eene voor elk vastgestelde koers. Gedurende die reizen worden met regelmatige intervallen watermonsters geschept en verschillende waarnemingen ingesteld; op van te voren vastgestelde, wegens hunne ligging ten opzichte van bepaalde stroomen, of wegens hunne diepte of bodem bijzonder gewichtige plaatsen wordt een z. g. Station gevestigd en op elken

om de 3 maanden uit te voeren kruistocht wordt van de studie van dit Station bijzonder werk gemaakt. Richting en kracht van den stroom, diepte, planktongehalte, aard van den bodem, temperatuur en zoutgehalte van het water worden er bepaald, niet alleen aan het oppervlak en nabij den bodem, maar op elk Station ook op eene reeks van regelmatig over de geheele diepte verdeelde punten. Om eene zoo groot mogelijke nauwkeurigheid te verkrijgen, moeten de langs physischen weg verkregen resultaten door de chemische analyse gecontroleerd worden. Daartoe worden op die verschillende diepten watermonsters geschept en zorgvuldig voor later onderzoek, vooral ook voor de vaststelling van aard en hoeveelheid der in het water of in de lucht in het water aanwezige gassen, bewaard. Die latere analysen enz. geschieden dan in het laboratorium aan land. Om een denkbeeld te geven van de wijze, waarop die termijnvaarten gedacht zijn, vermeldt Spr., dat de voor Nederland 4 maal 's jaars (begin van November, van Februari, van April en van Augustus) te volgen koers van Helder gericht is naar een op de Doggersbank gelegen punt, vandaar naar den mond van de Humber gaat en dan in rechte lijn naar den Maasmond loopt en dat aangenomen is, dat een regelmatig onderzoeken van negen langs dien „track" gelegen Stations voldoende zal zijn om de gesteldheid en de in den loop van den tijd daarin voorkomende veranderingen van de zee in dat gebied te leeren kennen.

Dit is een betrekkelijk eenvoudig, althans scherp omschreven, deel van het program, waaromtrent dan ook van den aanvang af geen groot meeningsverschil is voorgekomen. Zooals boven reeds werd medegedeeld, is het met het biologische deel van het program zoo „glad" niet gegaan en is men er ten slotte toe moeten komen zich — voorloopig althans — tot het bestudeeren van een tweetal hoofdpunten te bepalen. Het eerste hoofdpunt is het probleem van het trekken van vischen, zooals de haring, de kabeljauw enz., in verband met het voorkomen van verschillende rassen of varieteiten van deze vischen en het optreden daarvan in verschillende jaargetijden op bepaalde punten van het onderzoekingsgebied enz. Het andere probleem, waarmede men zich van den aanvang aan met groote energie zal bezig houden, is dat van den z.g. achteruitgang der visscherij, naar men aanneemt als gevolg van de allengs zeer groote uitbreiding van de visscherij, in het bijzonder ten gevolge van het in gebruik stellen van zoovele en zoo groote schrobnetten. Kortweg is het eerste probleem aangeduid als dat van het trekken der vischen, het tweede als dat van de te sterke bevissching (de overvissching). Men hoopt, door zich wat hulpmiddelen en werkkrachten

betreft, voorloopig in hoofdzaak tot deze twee onderwerpen te bepalen, in staat te zullen zijn in eene niet zeer ver verwijderde toekomst eenige tastbare resultaten van de samenwerking te kunnen verkrijgen — voor de verdere ontwikkeling van die samenwerking is het zeker noodzakelijk, dat die resultaten in eene niet ongunstige verhouding zullen staan tot de daaraan besteede moeite en de daarvoor gemaakte kosten . . . . .

Bij de uitvoering van de verschillende deelen van het aldus weer vereenvoudigde program wordt echter aan de verschillende staten vrijheid gelaten om aan het eigen werk die uitbreiding te geven, en daaraan die kosten te besteden, die met het oog op de beschikbare middelen wenschelijk en noodzakelijk zullen voorkomen. Gezamenlijk bekostigen de staten echter de stichting van een Bureau, welks taak voornamelijk zal zijn te bevorderen, dat de samenwerking niet uit het oog verloren wordt en vervolgens er voor te waken, dat wat elk op het te onderzoeken gebied verricht en tot de resultaten bijdraagt, zoo spoedig, zoo regelmatig en zoo volledig als maar mogelijk zal zijn, aan allen ten goede zal komen.

Dat Bureau is de uitvoerende macht van den zoogenaamden Internationalen Raad voor het Onderzoek der Zee, waarin elk der aan de samenwerking deelnemende staten door een tweetal leden vertegenwoordigd is. In het Bureau heeft de Voorzitter, de Tweede Voorzitter, de algemeene Secretaris en de Eere-Penningmeester zitting.

Als men in aanmerking neemt, dat de Voorzitter (Geheimrath Dr. W. Herwig, Hannover) een Duitscher, de tweede Voorzitter (Professor Otto Pettersson, Stockholm) een Zweed, de Eere-penningmeester (Haven-Kommandant C. F. Drechsel, Kopenhagen) een Deen en de algemeene Secretaris een Hollander is; als men verder in aanmerking neemt, dat het Bureau zijn zetel zal hebben te Kopenhagen en dat in Christiania, voor de helft op kosten van de internationale samenwerking, een laboratorium gevestigd wordt met Prof. Fr. Nansen als directeur, voor het vergelijken en keuren van de voor het hydrografische deel te gebruiken werktuigen, moet toegegeven worden, dat er met goed gevolg naar gestreefd is de verschillende bij de organisatie te bezetten posten zoo rechtvaardig mogelijk te verdeelen over de verschillende bij de zaak betrokken staten. Wellicht ware die verdeeling echter eene eenigszins andere geworden als twee van de groote staten, die aan het internationale onderzoek deelnemen, tijdiger hun besluit daartoe hadden kenbaar gemaakt. Aan de door het Bureau te maken onkosten wordt door de verschillende staten bijgedragen in deze verhouding, dat de groote staten (Duitschland, Groot Brittannië en Rusland) telkens 5 opbrengen, als de kleine staten

(Denemarken, Finland, Nederland, Noorwegen en Zweden) 1 bijdragen.

Wat nu ten slotte de wijze betreft, waarop Nederland aan het onderzoek deelneemt, zoo is het wenschelijk voorgekomen aan het geheel van die samenwerking een naam te geven en heeft de Regeering zich met mijn voorstel vereenigd daarvoor voortaan den titel te gebruiken van Rijks Instituut voor het Onderzoek der Zee. Met de opperste leiding van dat Instituut zal eene Commissie van Toezicht belast worden, waarvan twee leden — de een een bioloog, de ander een natuurkundige — Nederland zullen vertegenwoordigen in den Internationalen Raad. Als model voor deze organisatie heeft de tegenwoordige regeling van het K. Nederl. Meteorologisch Instituut gediend.

Wat dan verder het personeel van het Instituut zelf betreft, zoo staat een Directeur aan het hoofd daarvan en bestaat het vervolgens uit drie assistenten, eenen amanuensis en een bediende. Van de assistenten zijn er twee (een eerste en een tweede) voor het biologisch deel van het werk bestemd, terwijl het chemisch-physische deel aan een speciaal daarvoor aangestelden assistent met den amanuensis ten deel valt. Voor zooverre de onderzoekingen aan land plaats vinden, worden zij in het Zoölogisch Station te Helder verricht, als zij van biologischen aard zijn en in een aan het Rijk toebehoorende woning aan de Koopvaardersschutsluis van de haven het Nieuwediep, als zij op het chemisch-physische deel van het werk betrekking hebben. De aankoop der voor het onderzoek benoodigde instrumenten en verdere hulpmiddelen is grootendeels reeds geschied en het lijdt geen twijfel of wat de inrichting der laboratoria, wat de daarin te gebruiken hulpmiddelen en wat het personeel aangaat, zal ons vaderland den toets der vergelijking met vele der anderen landen best kunnen doorstaan. Niet zoo goed zal dit vermoedelijk het geval zijn, wat het vaartuig betreft, waarmede de waarnemingen op zee zullen moeten verricht worden. Immers, terwijl drie der deelnemende staten daarvoor reeds over een speciaal daarvoor gebouwd en ingericht stoomschip beschikken, nl. Rusland, Noorwegen en Duitschland en twee andere de gelden voor het bouwen daarvan toestonden (Denemarken en Finland) zal Nederland zich met een gehuurd vaartuig moeten behelpen. Het laat zich echter aanzien, dat dit vaartuig dat voor de onderzoekingen eenige verbouwing ondergaat, althans voorloopig voldoende goed zal blijken te zijn om Nederland ook in dit opzicht behoorlijk aan de internationale samenwerking te doen deelnemen.

Spreker eindigt met er op te wijzen, dat hij, daar hij zich als Algemeen Secretaris van het Bureau te Kopenhagen met der woon gaat vestigen, de vergaderingen der Akademie voortaan niet regelmatig zal kunnen bijwonen en dat hij dit als eene der aan zijnen nieuwen werkkring verbonden schaduwzijden beschouwdt.

Physiologie. — De Heer Place biedt eene mededeeling aan namens Dr. J. Boeke: *„Over den bouw der lichtcellen, de neurofibrillen der ganglioncellen en de innervatie der dwarsgestreepte spieren bij Amphioxus lanceolatus"*.

In aansluiting van eene vorige mededeeling [1]) wil ik hier eenige histologische bijzonderheden van het centrale en periphere zenuwstelsel van Amphioxus beschrijven en speciaal daarbij den nadruk leggen op het verloop der neurofibrillen in de cellen en de spierplaten.

Het onderzoek, waarvan deze mededeeling eenige der resultaten geeft, werd reeds in 1900 in het zoöl. station te Napels aangevangen, doch toen niet verder voortgezet. Tijdens een verblijf in het zoölogisch Instituut te Koloszvár van Prof. v. Apáthy, werd het met voortreffelijk gefixeerd materiaal, dat mij, dank zij de welwillendheid van Prof. Apáthy, ter beschikking stond, opnieuw ter hand genomen en uitgebreid; later werd het in het histologisch Laboratorium te Amsterdam voortgezet.

1. De bouw der lichtcellen in het ruggemerg.

In 1898 werd door Hesse [2]) aangetoond, dat de eigenaardige pigmentcellen, die in het ruggemerg om het ventrale einde van het centraalkanaal gegroepeerd van af het derde segment voorkomen, en segmentaal gerangschikt zijn, elk als een complex van twee cellen moeten worden beschouwd, een vrij volumineuze, cel zonder pigment en één daarover heen gestulpte kapvormige, geheel met pigmentkorrels opgevulde cel. De eerstgenoemde cel noemde Hesse de gezichtscel, de laatste den pigmentbeker, en het geheele complex vergeleek hij met de eveneens uit slechts twee cellen bestaande bekervormige oogen der planariën, en schreef er een lichtpercipieerend vermogen aan toe.

De rangschikking dezer tweecellige oogen in het ruggemerg is geheel segmentaal, met (van het 4de segment af) ongeveer 25 oogen in elk segment, welk aantal in het staartgedeelte afneemt, tot nu eens één, dan weer geen oog in een segment voorkomt.

De oogen onder het centraalkanaal zien naar beneden, die links van het centraalkanaal zien naar rechts boven, die rechts van het centraalkanaal naar rechts onder.

De pigmentbeker bestaat uit één cel, met de kern, zoo deze te zien is, aan den concaven kant van den beker.

De gezichtscel is kegelvormig, de basis door den pigmentbeker

[1]) Versl. der Koninkl. Akademie te Amsterdam. Vergadering van 19 April 1902.

[2]) Zeitschr. f. Wiss. Zoologie. Bd. 63. 1898. Pag. 456.

gedekt, 't andere einde in een fijnen uitlooper uitgetrokken. Aan de basale zijde (naar den pigmentbeker toegewend) is het protoplasma in fijne stiftjes gedifferentieerd, welke loodrecht op de celoppervlakte staan en zich in een fijn net van fibrillen in het protoplasma verliezen. Ook vlak tegen den pigmentbeker aan zijn fijne stiftjes te zien, welke daar een helderen zoom vormen, die niet door schrompeling ontstaan is.

Door W. Krause [1]) werden deze resultaten in twijfel getrokken, en volgehouden, dat de ruggemergspigmentcellen uit ééne cel met peripheer opgehoopt pigment bestonden, zooals ook Heijmans en v. d. Stricht [2]) in 1898 hadden gezegd; door Beer [3]) en Schneider [4]) worden de resultaten van Hesse bevestigd.

Wat nu ten eerste de rangschikking der pigmentcellen in het ruggemerg betreft, zoo is het onjuist, dat zij van voren naar achteren gaande, geleidelijk in aantal verminderen. Bij jonge pelagische larven zijn zeer duidelijk twee groepen te onderscheiden, ééne voor in het lichaam, de andere in het staartgedeelte. Daartusschen in zijn er in elk sigment in geringer aantal voorhanden. Later echter wordt deze groepeering onduidelijk en is de rangschikking ongeveer zoo, als Hesse die beschrijft.

Wat de plaatsing van den pigmentbeker op de gezichtscel betreft, kan ik over het algemeen de opgaven van Hesse bevestigen. De oogen aan de ventrale zijde van het centraalkanaal zien altijd naar beneden, die links van het centraalkanaal meestal naar rechts boven, die rechts meestal naar rechts onder.

De histologische bouw der oogen schijnt mij echter eene andere te zijn, dan Hesse en Schneider beschrijven.

De kern van den pigmentbeker is nooit aan den concaven, doch meest aan den convexen kant gelegen; somtijds vindt men haar in het midden der pigmentcel, waar dikwijls een heldere pegmentvrije protoplasmazone te zien is. Volgens Hesse bestaat de pigmentbeker steeds uit slechts eene cel. Nu vond ik bij jonge exemplaren, waar het nog slechts lichtbruin gekleurde pigment de kern duidelijk laat te voorschijn treden, somtijds twee kernen in den beker, en zoo schijnt ook de vorm van den pigmentbeker in Fig, 3 er op te wijzen, dat de pigmentbeker hier uit twee cellen is opgebouwd. Regel is evenwel, dat slechts één kapvormige pigmentcel bestaat.

---

[1]) Anat. Anzeiger Bd. 14. Pag. 470. Zoöl. Anzeiger Bd. 21. Pag. 481.

[2]) Mém. couronné de l'Acad. roy. de Belgique T. LVI 1898.

[3]) Wiener med. Wochenschrift 1900.

[4]) Lehrb. der vergl. Histologie der Tiere 1902.

In de onder den pigmentbeker gelegen lichtcel beschrijft Hesse een dubbelen zoom van uiterst kleine staafjes, tegen den pigmentbeker aanliggend. Deze dubbele zoom bestaat, doch de twee gedeelten er van gaan aan de beide uiteinden, hoe men de cel ook doorgesneden heeft, in elkaar over, en zoo wordt een ovaal langwerpig lichaam gevormd, dat vlak onder den pigmentbeker ligt (Fig. 1. *a*), en mij toeschijnt volkomen homoloog te zijn met het glaslichaam met gestreepten zoom, zooals het in de oogcellen van hirudineën voorkomt. Evenals daar schijnt ook hier bij Amphioxus het glaslichaam een korreligen inhoud (door stolling?) te hebben, wat evenwel niet altijd duidelijk te zien was. Tusschen dit lichaam nu, dat vlak tegen den pigmentbeker aanligt, en de aan de andere zijde dier lichtcel gelegen kern (Fig. 1 *k*) is nu meestal nog een tweede boonvormig lichaam te zien, dat geen gestreepten zoom bezit, doch zich door zijn heldere tinctie en homogenen aard van het donkere korrelige protoplasma onderscheidt (Fig. 1 *b*). Ook dit lichaam schijnt mij toe, op dezelfde wijze als het boven beschreven glaslichaam, met de gezichtsfunctie in verband te staan. De rangschikking der neurofibrillen is nl. hiermede in overeenstemming.

Aan de ventrale zijde van de kern, daar waar ook volgens Hesse de lichtcel in een fijne punt uitloopt, in de cel tredend, vormt de neurofibrille een losmazig netwerk om de kern. Van uit dit netwerk stijgen lange verbindingsfibrillen naar boven, die het laatstbeschreven lichaam (*b*) tusschen zich vatten (Fig. 2, Fig. 3). Tusschen dit laatste en den pigmentbeker anastomoseeren deze neurofibrillen weder en vormen daar een tweede netwerk, dat het eerstbeschreven glaslichaam met gestreepten zoom schijnt te omhullen. Hoe echter het verloop der fibrillen tusschen dit lichaam en den pigmentbeker is, heb ik niet kunnen nagaan.

Voor het goed gelukken der goudchloridmethode van Apáthy moeten de doorsneden liefst niet dunner dan 10 μ zijn. Voor de studie dezer gezichtscellen is echter een sneedikte van 6—7 μ noodzakelijk, daar anders de zwarte pigmentcel het grootste gedeelte van den gezichtscel omhult en voor verder onderzoek onbruikbaar maakt. Men verkrijgt dus niet die scherp zwart getingeerde fibrillen, die in de preparaten van Apáthy zoo duidelijk zichtbaar zijn (ook zijn de neurofibrillen hier veel dunner dan bij hirudineën); en ten tweede wordt zelfs in coupes van 6—7 μ het onder den pigmentbeker liggende deel van het neurofibrillennetwerk door het pigment volkomen onzichtbaar gemaakt. Waarschijnlijk echter gaat het neurofibrillennetwerk onder den pigmentbeker door en anastomoseert aan de andere zijde met het meer ventraal gelegen net.

Het uittreden der neurofibrillen uit de gezichtscel kon ik slechts zelden duidelijk zien. De fibril scheen dan eenigen tijd horizontaal te verloopen, doch was verder niet te vervolgen.

B. de neurofibrillen in de gangliëncellen.

Over den bouw der gangliëncellen kan ik slechts weinig mededeelen. Het verloop der neurofibrillen in de verschillende celtypen nauwkeurig te beschrijven, zou te ver voeren en zou ook niet mogelijk zijn zonder vele platen en teekeningen. Slechts op het volgende zal ik derhalve ingaan:

Bethe [1]) geeft aan, dat in de meeste gangliëncellen bij de vertebraten de neurofibrillen zonder zich te vertakken en zonder te anastomoseeren van den eenen uitlooper door het cellichaam naar den anderen loopen. Slechts in de spinaalgangliëncellen en in de cellen van den lobus electricus van Torpedo marmorata vond Bethe netvormingen der fibrillen, en misschien komen zij volgens dezen auteur ook voor in het basale gedeelte der Purkinje'sche cellen en de cellen van den Ammonshoren.

Volgens Bochenek [2]) is het daarentegen waarschijnlijk, dat er in de vertebratengangliëncellen een zeer fijn netwerk van neurofibrillen voorkomt. Het fijne neurofibrillennet, dat hij in de gangliëncellen van Helix kon aantoonen, vormt dan volgens Bochenek een tusschenstadium tusschen de slechts van een zeer grofmazig fibrillennetwerk voorziene cellen der Hirudineën en Lumbriciden, en de een zeer fijnmazig fibrillennet bevattende gangliëncellen der vertebraten.

In aansluiting aan de gegevens door deze beide auteurs verstrekt, zou men nu verwachten in de gangliëncellen van Amphioxus óf een dicht netwerk óf een dichte vervlechting (zonder anastomosen) van zeer fijne neurofibrillen te vinden. Toch is dit niet het geval. Het verloop der neurofibrillen in de meeste gangliëncellen gelijkt zeer veel op dat in de gangliëncellen van Hirudineën en Lumbriciden, zooals het door Apáthy beschreven is.

Men vindt somtijds cellen, zooals er eene in fig. 4 is afgebeeld, waar de fibrillen zonder zich te vertakken of te anastomoseeren van den eenen uitlooper door het spoelvormige cellichaam heen naar den anderen uitlooper der cel gaan, doch dit beeld is zeldzaam.

In de meer volumineuze gangliëncellen, zooals zij in het dorsale gedeelte van het ruggemerg en in de dorsale gangliëncellengroep achter den hersenventrikel voorkomen, vindt men steeds een netwerk van met elkaar anastomoseerende, zich vertakkende neurofibrillen.

---

[1]) Arch. f. Mikrosk. Anatomie, Bd. 55. 1900. Pag. 513.

[2]) Le Névraxe Vol. III. Fasc. I, 1901. Pag. 85.

De intredende neurofibrillen vormen in de meeste gevallen een net om de kern (ook in fig. 5 gedeeltelijk zichtbaar). Daarvan stralen radiair verloopende, doch zich dikwijls vertakkende fibrillen uit, die aan de peripherie een tweede netwerk vormen, waarmede op hun beurt fibrillen, die in een der uitloopers van de cel verloopen (uit- of intreden?) in verbinding staan — een dergelijk beeld derhalve, als door Apáthy in de kleinere gangliëncellen van lumbricus beschreven is.

Ook vindt men evenwel gangliëncellen, waar niet twee netten (één om de kern, één meer aan de peripherie) door radiaire fibrillen verbonden, bestaan, doch waar aan de eene zijde eenige fibrillen de cel binnendringen, met elkaar anastomoseerende en zich vertakkende een losmazig netwerk om de kern vormen, en aan de andere zijde weer de cel verlaten, zonder dat er van een peripheer net iets te zien is.

Anastomosen tusschen de neurofibrillen van verschillende cellen kon ik nog niet met zekerheid vaststellen.

In de zeer groote gangliëncellen, de „Kolossalzellen," mediaan in het ruggemerg gelegen, is het verloop der neurofibrillen zeer eigenaardig. Van uit de „kolossaalzenuwvezels," de axonen dezer cellen, treedt een bundel uiterst fijne neurofibrillen, die in den axon volkomen gelijkmatig verdeeld waren, in de gangliëncel in; in het cellichaam zetten deze neurofibrillen zich als een dikken, wervelvormig om de kern verloopenden bundel voort, waarvan ik het einde nog niet kon vaststellen, doch die zich naar het schijnt tot enkele dikkere (dus uit vele elementairfibrillen opgebouwde) fibrillen vervormt. In de axonen, de kolossaalzenuwvezels, verloopen de uiterst fijne en talrijke neurofibrillen in volkomen goed gefixeerde praeparaten parallel naast elkaar en vormen het beeld der „sensorische Schlänche" bij Hirudineën en Astacus. Telkens ziet men nu enkele dezer fijne neurofibrillen in schuine richting den zijwand dezer zenuwvezels doorboren en zich in het zennwnetwerk daarbuiten verliezen. Waarschijnlijk staan zij daar in verbinding met andere gangliëncellen, wat met het karakter der kolossale zenuwcellen als „Schaltzellen" overeen zou komen.

C. De innervatie der dwarsgestreepte spieren.

Terwijl volgens Rohde [1]) de motorische zenuwen aan het einde der spierplaten in deze overgingen, en dus van een eigenlijke „motorische eindplaat" geen sprake was, werd door Heymans en van der Stricht [2]) in 1898 het bestaan van spatelvormige eindplaten,

[1]) Schneider's Zoologische Beiträge. Bd. II, 1888.

[2]) Mém. couronn. par l'Acad. roy. de Belgique 1898.

die zich op dezelfde wijze als de motorische eindplaten der hoogere vertebraten tegen de spiervezelplaten aanleggen, en voor de innervatie der spieren zorgen, door middel van de Golgi-methode gedemonstreerd. Het zijn volgens hunne teekening en beschrijving dikke spatelvormige platen, zonder vertakking, zonder verdere differentiatie.

Nu is echter door Apáthy en Ruffini [1]) bij den mensch het bestaan van „ultraterminale" zenuwvezelen aangetoond, zenuwvezelen, die van uit de als eindplaat bekende vertakking en verdikking der zenuw in de primitiefbundel binnendringen, en soms weer in verbinding treden met eene andere eindplaat. Slechts enkele zulker vezelen konden zij aantoonen, doch zij zijn voldoende om vast te stellen dat de zoogenaamde motorische eindplaat niet het ware einde der motorische zenuwen voorstelt.

De platte fibrillenplaten van Amphioxus (fig. 6*a*) vertoonen in lengtedoorsneden een zeer mooie duidelijke dwarse streeping. Elke isotrope schijf (*i*) wordt door een fijne, doch duidelijke Krause'sche membraan in twee schijven verdeeld, elke anisotrope schijf (*q*) bestaat eveneens uit twee schijven, door een met goudchlorid slechts zwak zich tingeerende schijf gescheiden, de Henle'sche middenschijf. In dit heldere gedeelte ziet men dikwijls een zeer fijne linie, de middenmembraan.

De Krause'sche membranen vormen, zooals bekend is, dwarsnetten, die de fibrillen van de geheele spierplaat onder elkaar verbinden. Eigenlijke spiercellen zijn bij het volwassen dier niet te herkennen, men vindt slechts de platte spierplaten, die echter somtijds bij de fixatie in naast elkaar gelegen platte spierbundels uiteenvallen.

In met goudchlorid gekleurde lengtedoorsneden van Amphioxus waar dus wel de spierplaten in de lengte getroffen worden, doch meestal niet als platen, maar eenigszins scheef getroffen als fibrillenbundels te voorschijn treden (fig. 6*a*), ziet men nu op vele plaatsen juist op de grens van de anisotrope en de isotrope schijf een zwart puntje of knopje, dat zich bij sterkste vergrooting als een fijn, in het midden verdikt lijntje voordoet, dat juist op de grens tusschen *q* en *i* verloopt. In de tot dezelfde spierplaat behoorende schijven liggen nu deze knopjes in op elkander volgende schijven juist onder elkaar, en vormen dus parallel aan de myofibrillen verloopende lengterijen. In elke plaat schijnen zulke lengterijen op vrij regelmatige afstanden van elkaar voor te komen. De knopjes komen altijd slechts aan ééne zijde van de anisotrope schijf

[1]) Rivista di Patologia nervosa e mentale. Vol. V fasc. 10. 1900.

J. BOEKE. Over den bouw der lichtcellen, de neurofibrillen der gangliëncellen en de innervatie der dwarsgestreepte spieren bij Amphioxus lanceolatus.

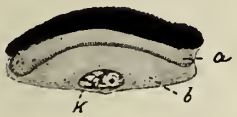


Fig. 1.
Pigmentbeker en gezichtscel met glaslichamen.

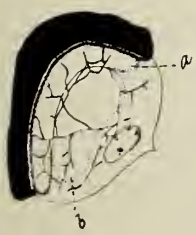


Fig. 2.
Pigmentbeker en lichtcel met neurofibrillennet. Vergr.: 800.

Fig. 3.
Pigmentbeker en lichtcel met neurofibrillennet. vergr.: 1200

Fig. 4.

Fig. 5. Fibrillenverloop in de doorsnede eener gangliëncel uit het dorsale gedeelte van het ruggemerg. Fibrillen bij verschillende instelling met het teekenapparaat geteekend.

Fig. 6.
A. lengte doorsnede.

B. dwarsdoorsnede der spierplaten.

voor, en, zooals het schijnt, steeds aan dezelfde zijde, die nl. welke caudaalwaarts gericht is. De onder elkaar in dezelfde lengterij gelegen knopjes zijn nu, zooals dikwijls duidelijk kon worden geconstateerd, door zeer fijne fibrillen verbonden, die langs de spierplaten verloopen. In sommige gevallen verliepen deze fibrillen recht, in andere gevallen min of meer gegolfd. In fig. 6*a* is het lengtebeeld van eenige spierplaten (scheef getroffen) bij sterke vergrooting geteekend.

Op dwarse doorsnede waren deze fibrillenrijen en knopvormige verdikkingen eveneens te zien, en men ziet ze dan in vrij regelmatige verdeeling over de myofibrillenplaten verspreid (fig. 6*b*). Aan beide zijden van de knopvormige verdikking ziet men ook hier een fijn zwart lijntje, dat zich een eindweegs langs de fibrillenplaten uitstrekt. Stelt men met den micrometerschroef op verschillende niveaux in, dan ziet men hoe naar boven en naar beneden de knopvormige verdikking zich in een fijne fibril voortzet, welke derhalve overeenkomt met de boven beschreven parallel aan de myofibrillen verloopende fibril.

Men heeft hier derhalve een apparaat, dat de anisotrope schijven van dezelfde spierplaat met elkaar in verbinding stelt, en in dezelfde spierplaat op vrij regelmatige afstanden schijnt voor te komen, en dat de kleurreactie der neurofibrillen vertoont. Hoewel ik den samenhang met de motorische zenuw niet kon vaststellen, schijnt het mij toch toe, dat men deze fibrillen en hunne knopvormige verdikkingen aan de grens der anisotrope schijven als het innervatie-apparaat der dwarse spieren mag beschouwen. Soms zag ik een der in de lengte verloopende fibrillen dicht bij de aanhechtingsplaats der myofibrillen aan de myosepten zich van de spierplaat afbuigen. Zij verloor zich dan echter tusschen de daarnaast gelegen myofibrillen en was niet verder te vervolgen. Maar het constant voorkomen aan één zijde van de anisotrope schijf, de fijne dikwijls gegolfd verloopende verbindingsfibrillen, de voor neurofibrillen zoo karakteristieke donker-purperen kleuring met goudchlorid schijnen mij echter het vermoeden te wettigen, dat men hier met neurofibrillen te doen heeft.

Dit schijnt mij nu ook uit een algemeen histologisch oogpunt belangrijk. Hoewel de bouw der amphioxus-spieren van die der hoogere vertebraten groote afwijkingen vertoont, komt zij toch in het aspect der dwarse streping, in den bouw der myobrillen derhalve, met dien der hoogere vertebraten geheel overeen.

Waar men nu, buiten de (door Heymans en van der Stricht aangetoonde) eindplaten langs de myofibrillen eene innervatie van elke

anisotrope schijf kan zien, daar kan men het vermoeden uitspreken, dat ook bij andere vertebraten de motorische zenuw niet in de als motorische eindplaat bekende verdikking en vertakking eindigt, doch dat van daar uit neurofibrillen in de primitiefbundels intreden en elke anisotrope schijf van eene innervatie voorzien.

Amsterdam, October 1902.

Scheikunde. De Heer MULDER biedt voor de Werken aan eene verhandeling, getiteld: „*Electrolyse van eenige zilver-zouten en over de reactie van waterstof superoxyde met zilveroxyde, zilverbioxyde enz.*" (8ste Verhandeling).

Physiologie. De Heer HAMBURGER biedt voor de Werken aan eene verhandeling van den Heer J. HEKMAN: „*Over de onderlinge onafhankelijkheid der invloeden, die zenuwen uitoefenen op de prikkelbaarheid, de contractiegrootte, de contractiesnelheid en het geleidingsvermogen van de hartspier.*"

Deze verhandeling wordt in handen gesteld van de Heeren HAMBURGER en PLACE om daarover in de November-Vergadering verslag uit te brengen.

Plantenkunde. De Secretaris biedt namens den Heer C. A. J. A. OUDEMANS eene verhandeling aan van den Heer C. J. KONING: „*Bijdrage tot de kennis van het leven der humicole fungi en van de scheikundige processen, welke bij de humificatie plaats hebben.*"

Deze verhandeling wordt in handen gesteld van de Heeren C. A. J. A. OUDEMANS en WENT om daarover in de November-Vergadering verslag uit te brengen.

Bij de rondvraag verwelkomt de Voorzitter den Heer TREUB en wenscht hem verder een succesvollen arbeid te Buitenzorg toe.

Voor de Boekerij wordt aangeboden 1°. door den Heer WEBER namens den Heer J. G. DE MAN: „Die von Herrn Prof. KUKENTHAL im Indischen Archipel Gesammelten Dekapoden und Homatopoden" en 2°. namens den Schrijver: „Prof. Dr. A. P. FOKKER, de vertegenwoordiger van de bacteriologie aan de Rijks-Universiteit te Groningen. Open brief aan dezen van Prof. Dr. H. W. MIDDENDORP."

Na resumtie van het behandelde wordt de Vergadering gesloten.

(5 November 1902).

ERRATUM:

Blz. 293 regel 8 v. b. staat: bladz. 6, moet zijn: bladz. 289 en 290.

Blz. 294 staat $\frac{x}{1-x-y} = 1$ moet zijn $\frac{x}{1-x-y} = {}^1/_2$

en $\frac{y}{1-x-y} = {}^1/_2$ „ „ $\frac{y}{1-x-y} = {}^1/_4$

In te voegen op pag. 367 onderaan.

Verder vermeld ik nog een uitvoerig door R. Schumann uitgevoerd en over 4 jaren (1883—87) uitgebreid onderzoek omtrent de normaalpendule der sterrenwacht te Leipzig Dencker 12 [2]). Uit 224 tijdsbepalingen met eene gemiddelde tusschenruimte van $6^1/_2$ dag leidde hij eene formule af, bevattende een lineairen invloed van de temperatuur en van den barometerstand en verder nog een term toenemende evenredig met den tijd. Als Midb. W. der verschillen waarn.—rek. vond hij $\pm$ 0^s.059, terwijl geene overblijvende jaarlijksche ongelijkheid zichtbaar is. Als middelbare waarde der verschillen tusschen twee opvolgende herleide gangen wordt $\pm$0^s.055 gevonden. Ook voor deze pendule worden echter eenige uitwendige storingen kort voor en gedurende het waarnemingstijdvak vermeld.

[2]) R. Schumann: Ueber den Gang der Pendeluhr F. Dencker XII (Ber. Sächs. Gesellsch. d. Wiss. 1888).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 29 November 1902.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 415.
Benoeming eener Commissie voor de uitreiking der Buys Ballot-medaille, p. 416.
Verslag van de Heeren C. A. J. A. OUDEMANS en WENT over eene verhandeling van den Heer C. J. KONING: „Bijdrage tot de kennis van het leven der humicole fungi en van de scheikundige processen, welke bij de humificatie plaats hebben", p. 416.
Verslag van de Heeren HAMBURGER en PLACE over eene verhandeling van den Heer J. HEKMAN: „Over de onderlinge onafhankelijkheid der invloeden, die zenuwen uitoefenen op de prikkelbaarheid, de contractiegrootte, de contractiesnelheid en het geleidingsvermogen van de hartspier", p. 418.
H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM: „Tinamalgamen", p. 420.
J. POTTER VAN LOON: „Benzidine omzetting". (Aangeboden door den Heer LOBRY DE BRUYN). p. 423.
S. L. VAN OSS: Vijf rotaties in R_4 in evenwicht". (Aangeboden door den Heer SCHOUTE). p. 424.
K. F. WENCKEBACH: „Over den duur der compenseerende pauze na prikkeling van de voorkamer van het Zoogdierhart". (Aangeboden door den Heer PEKELHARING), p. 426.
J. WEEDER: „Over interpolatie gegrond op eene gestelde minimumvoorwaarde". (Aangeboden door den Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN), p. 434.
Aanbieding van Boekgeschenken, p. 445.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heeren HOOGEWERFF en P. ZEEMAN hebben bericht gezonden, dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

Ingekomen zijn:

a. Missive van Dr. C. S. STOKVIS, waarin hij ook namens zijne zuster Mevr. SALOMONSON-STOKVIS ter plaatsing in de Bestuurskamer aanbiedt het portret van zijnen vader, wijlen het lid der Akademie B. J. STOKVIS.

Is beantwoord met een schrijven waarin den gevers de hartelijke dank der Afdeeling is betuigd.

b. Missive van den Heer J. Droste, berichtende dat hij, namens administrateuren van het P. W. Korthalsfonds, heeft afgezonden *f* 600.— als twee-jaarlijksche prijs ter bevordering der Kruidkunde.

Dit bedrag is aan den Heer Moll uitgekeerd, ten behoeve van een werk over Pharmacentische Botanie te bewerken door den Heer H. H. Janssonius.

c. Bericht van het overlijden van den Heer P. J. Tosquinet, Voorzitter der Société entomologique de Belgique te Brussel.

d. Bericht van het overlijden van den Heer Alf. Cossa, Voorzitter der Reale Accademia delle Scienze te Turijn.

Beide berichten zijn met brieven van rouwbeklag beantwoord.

e. Uitnoodiging tot bijwoning van de feestviering ter herdenking van het 100-jarig bestaan der Universiteit te Dorpat (Jurjeff) op 25 December a.s.

De Voorzitter benoemt, voor het geval dat geen der leden bereid is de Akademie bij die plechtigheid te vertegenwoordigen, een commissie bestaande uit de Heeren Rosenberg, E. F. van de Sande Bakhuyzen en uit de Secretarissen der beide Afdeelingen, welke Commissie een schrijven van gelukwensch aan de feestvierende Universiteit zal opstellen.

De Voorzitter herinnert aan het feit dat weder na een 10-jarig tijdvak de Buys Ballot-medaille zal moeten worden uitgereikt. Hij benoemt in de Commissie, die daaromtrent zal hebben te beslissen, de Heeren Kamerlingh Onnes, J. C. Kapteyn en W. H. Julius.

Deze Commissie heeft het recht om personen, buiten de Akademie staande, te assumeeren. In Februari 1903 zal zij verslag hebben uit te brengen.

Plantenkunde. — De Heer Went brengt, ook namens den Heer C. A. J. A. Oudemans, rapport uit omtrent een verhandeling van den Heer C. J. Koning te Bussum, getiteld: *„Bijdrage tot de kennis van het leven der humicole fungi en van de scheikundige processen, welke bij de humificatie plaats hebben."*

Tot nu toe is zeer weinig bekend niet alleen omtrent de scheikundige samenstelling van den humus, maar ook omtrent de wijze, waarop die gevormd wordt. Toch zou vermeerdering van onze kennis in dit opzicht van groot gewicht kunnen zijn, omdat zeer

zeker de humus een belangrijke rol speelt bij het opnemen van voedsel uit den grond door de hoogere planten.

De schrijver heeft getracht onze kennis van het humificatieproces een schrede verder te brengen en heeft daartoe een studie gemaakt van de lagere organismen, die in den boschhumus van het Gooi worden aangetroffen. Het is hem gelukt, daaruit een aantal schimmels te isoleeren, vooral met behulp van montextract als voedingsbodem en deze schimmels, die reeds in een vroegere verhandeling door den eersten ondergeteekende nader beschreven werden, heeft hij thans aan een verder onderzoek onderworpen.

Onderzocht werd, welke Fungi op de nog levende bladeren van Quercus, Fagus en Pinus en in de boschlucht werden aangetroffen, welke veranderingen deze schimmelflora in den loop van den zomer en herfst ondergaat en welke vormen ten slotte in het bijzonder op de afgevallen bladeren worden gevonden. Dit laatste onderzoek werd vooral bemoeielijkt, omdat men in den humus slechts steriel mycelium aantreft, dat eerst te determineeren is, nadat men het in reinkultuur tot fructificatie heeft gebracht.

De meest belangrijke van deze Fungi, die op de afvallende bladeren en ook op den humus nooit ontbreekt, bleek Trichoderma Koningi Ond. te zijn. Deze kan de humusstoffen als stikstofvoedsel gebruiken, mits tevens een goed koolstofvoedsel aanwezig is; dit wordt in den humus waarschijnlijk gevonden in de cellulose, die dan door een cytatisch enzym wordt opgelost. Zeer uitvoerig werden nu verder de voedingsvoorwaarden van deze schimmel onderzocht; het resultaat van dit onderzoek is moeilijk in korte woorden samen te vatten. Alleen kan er op gewezen worden, dat suikers als C-bron en de ontledingsproducten der eiwitstoffen als N-bron een uitstekend voedsel vormen. Vermelding verdient daarbij, dat reinkulturen van Trichoderma een eigenaardige grondlucht bezitten.

Cephalosporium Koningi Ond. is de tweede schimmel, die uitvoerig bestudeerd werd; deze blijkt veel kieskeuriger te zijn, wat de voedingsvoorwaarden betreft, zoodat de humusstoffen ook een slecht N-voedsel zijn. Maar ook hier vindt krachtige ontwikkeling plaats, wanneer glucose als C-bron en de ontledingsproducten der eiwitten als N-bron gegeven worden. Dat de schimmel een rol speelt bij het humificatieproces moet al afgeleid worden uit het allerwege voorkomen in den humus: daarentegen kon Cephalosporium van bladeren en takken, zoolang zij aan den boom bevestigd waren, nooit geïsoleerd worden.

Wij zijn van meening, dat dit onderzoek als een eerste schrede beschouwd moet worden op den weg, die leiden zal tot meerdere

kennis van het proces der humusvorming. Wij hebben derhalve de eer aan de Afdeeling voor te stellen de verhandeling van den Heer Koning in de werken der Akademie op te nemen.

Alleen meenen wij, dat de schrijver goed zal doen, den stijl van zijn verhandeling wat te herzien, daar het somtijds moeilijk is, de juiste bedoeling van het geschrevene te vatten, terwijl het te betreuren is, dat hij geen melding heeft gemaakt van de jongste onderzoekingen over den humus van J. Nikitinsky (Jahrb. f. Wiss. Bot. 37. 1902, p. 365) die op sommige punten de zijne aanvullen.

Arnhem / *Utrecht* 28 November 1902. C. A. J. A. Oudemans. F. A. F. C. Went.

De conclusie van dit verslag wordt goedgekeurd.

Physiologie. — De Heer Hamburger brengt ook namens den Heer Place het volgende verslag uit over eene overhandeling van den Heer J. Hekman: *„Over de onderlinge onafhankelijkheid der invloeden, die zenuwen uitoefenen op de prikkelbaarheid, de contractiegrootte, de contractiesnelheid en het geleidingsvermogen van de hartspier"*.

De verhandeling van den Heer J. Hekman, med. Stud. te Groningen, over welke de ondergeteekenden de eer hebben rapport uit te brengen, houdt zich bezig met de fundamenteele vraag of de verschillende invloeden, die zenuwen op de hartswerking doen gelden, van elkander onafhankelijk zijn, dan wel tot éénen kunnen gebracht worden, namelijk tot wijzigingen in het geleidingsvermogen. Gelijk toch bekend is, zijn zenuwen in staat, vierderlei effecten op de hartspier teweeg te brengen: zij wijzigen de prikkelbaarheid, de grootte der contractie, de snelheid der contractie en het geleidingsvermogen voor prikkels en die wijzigingen kunnen zijn van positieven en van negatieven aard.

Zooals gezegd, stelde de Schrijver zich ten doel na te gaan of deze effecten als zelfstandige uitingen moeten beschouwd worden.

De onderzoekingen werden voor verreweg het grootste gedeelte verricht aan het gesuspendeerde hart van den kikvorsch, terwijl de voornaamste hierbij verkregen uitkomsten gecontroleerd werden aan het op gelijke wijze gesuspendeerde hart van het konijn. De prikkeling van de hartspierzenuwen geschiedde bij den kikvorsch langs reflectorischen weg, door namelijk op den buikwand van het dier een stukje filtreerpapier, gedrenkt met verdund zwavelzuur te leggen. Het hart klopte hierdoor krachtiger en sneller. En nu bleek weldra

dat hiervoor een verbetering van het geleidingsvermogen alléén niet kon aansprakelijk gesteld worden; immers werd de Sinus Venosus vroegtijdig geprikkeld dan ontstonden 4 extra-systoles in plaats van één. Dit kan bezwaarlijk aan iets anders dan aan een verhooging van prikkelbaarheid der spiervezelen toegeschreven worden.

Door een gelijksoortige methode van onderzoek kon Schrijver aantoonen dat niet alleen de prikkelbaarheid maar ook de intensiteit der contractie onafhankelijk van het geleidingsvermogen kon toenemen.

Niet minder bewijzend dan deze zijn ook zijn experimenten, die ten doel hadden, in het licht te stellen, dat ook tusschen intensiteit en snelheid van contractie, alsmede tusschen de laatste en het geleidingsvermogen onafhankelijkheid bestaat. Bij deze proeven werd de hartswerking aangezet door een langs galvanischen weg verhitte metaaldraad in de nabijheid van den Sinus Venosus te brengen, en geremd door hetzelfde met een stukje ijs te doen. Wat voor het kikvorschhart gold, bleek ook voor het konijnenhart waar te zijn.

De experimenten van den Schrijver zijn door een 14-tal op roetzwart beschreven curven toegelicht.

Toen de Heer Hekman deze onderzoekingen verricht had, verschenen achtereenvolgens twee verhandelingen van Engelmann over hetzelfde onderwerp. De eerste verhandeling stelt in het licht de onderlinge onafhankelijkheid van geleidingsvermogen en intensiteit van contractie, de tweede die van geleidingsvermogen en prikkelbaarheid. Daar echter de Heer Hekman gelijkluidende uitkomsten langs een geheel anderen weg heeft verkregen en bovendien, gelijk uit het bovenstaande blijkt, de onafhankelijkheid der vier effecten in ruimeren zin heeft aangetoond niet alleen, maar deze ook, wat tot dusverre nog niet geschied was, voor het zoogdierhart heeft bewezen, kunnen zijn resultaten niet slechts als een bevestiging, maar ook als een belangrijke en noodzakelijke aanvulling beschouwd worden. En deze beiden kunnen niet anders dan welkom zijn, wijl het hier een vraagstuk geldt, waaromtrent de meeningen verdeeld zijn en het vraagstuk zelf voor de physiologie der hartswerking en de kennis van den onregelmatigen pols en diens medicamenteuze behandeling van groot gewicht is te achten.

De ondergeteekenden aarzelen dan ook niet, der Afdeeling te adviseeren, de verhandeling van den Heer Hekman in haar werken op te nemen.

Groningen, 15 November 1902. H. J. Hamburger.
Amsterdam, 29 November 1902. T. Place.

De conclusie van dit verslag wordt goedgekeurd.

Scheikunde. — De Heer Bakhuis Roozeboom doet eene mededeeling over: „*Tinamalgamen*".

Daar het aantal goed bestudeerde amalgamen nog steeds gering is, werd in aansluiting aan het onderzoek van Bijl over de cadmiumamalgamen, door mij aan den heer van Heteren een onderzoek over de tinamalgamen opgedragen, waarvan de belangrijkste uitkomsten hier worden medegedeeld.

In vloeibaren toestand zijn tin en kwik in alle verhoudingen mengbaar. Uit de verschillende mengsels zet zich bij verschillende temperaturen eene vaste phase af. De beginstolpunten worden in nevensgaande figuur aangeduid door twee lijnen AC en CB, die elkaar bij C (0.3 at. % Sn en —34°.5) onder een hoek ontmoeten.

Daar de lijn CB eindigt in het smeltpunt van tin, moet de vaste phase, die zich bij stolling afzet, hetzij tin of mengkristallen zijn, waarin het gewone tin als mengend bestanddeel optreedt. Door analyse werd bij 25° C. voor de samenstelling der vaste phase, die zich uit het vloeibaar amalgaan heeft afgescheiden, gevonden 94 at. % Sn.

Wegens de moeielijkheid om langs dezen weg zekerheid te verkrijgen werden bij 25° ook potentiaalmetingen verricht van amalgamen van 0.001—100 at. % Sn tegen een amalgaam van 16 at. %.

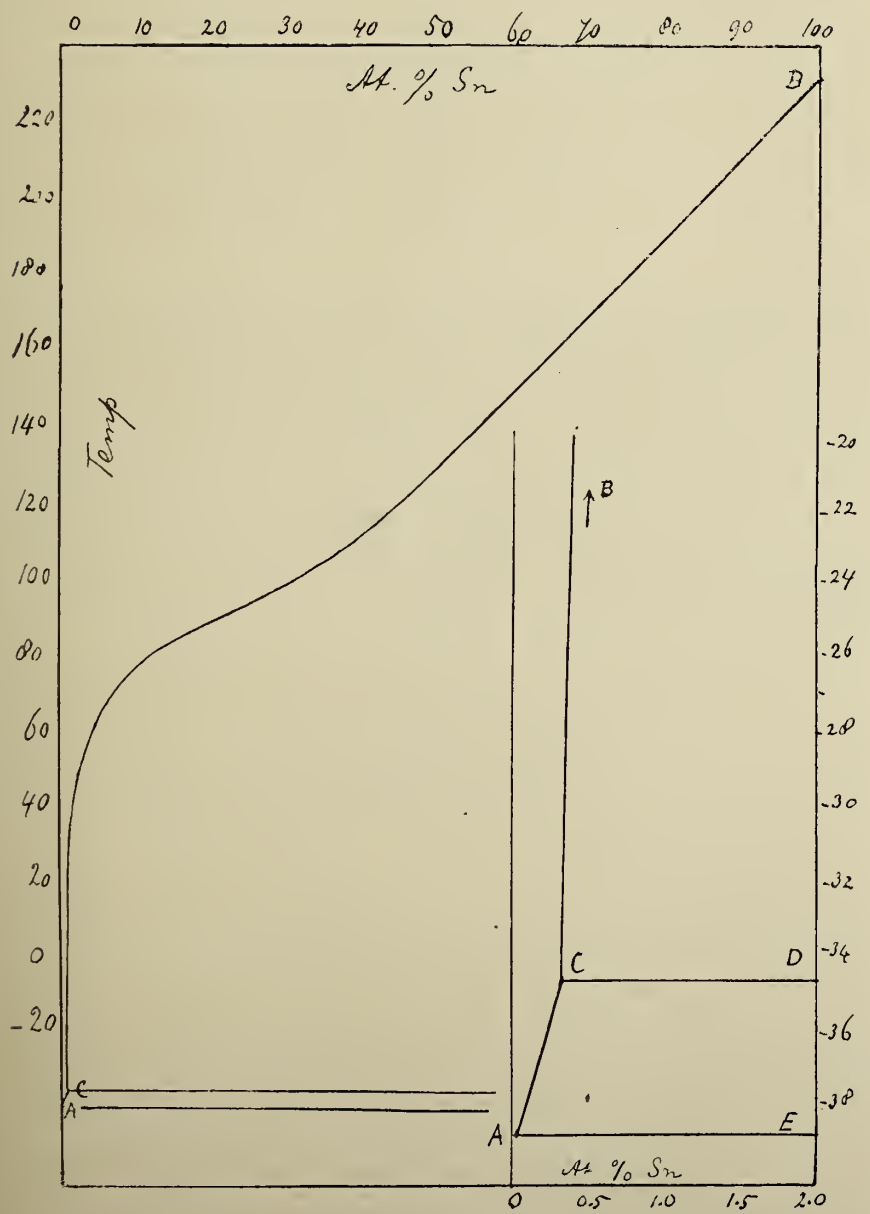
Deze leidden tot het resultaat dat de onverzadigde amalgamen eene potentiaalwaarde hebben die met het tingehalte stijgt, totdat bij 1.2 at. % de verzadiging intreedt. Van die concentratie tot aan 99 at. % blijft de potentiaal onveranderd, derhalve moeten tusschen deze grenzen twee phasen van onveranderlijke concentratie bestaan, de eene is de vloeibare van 1.2 %, de andere is de vaste, deze bevat dus 99 at. %.

De afgescheiden kristallen zijn dus bij 25° nog bijna zuiver tin, bij hoogere temperaturen dus zooveel te meer.

Uit de vergelijking van potentiaalwaarden voor geheel vloeibare amalgamen bij 25° en 50° kon de amalgamatiewarmte worden berekend. De overvoering van 1 grammatoom Sn in een vloeibaar amalgaan met 0.01—1.00 at. % Sn, dus bijna zuiver Hg, absorbeert ongeveer 3000 cal.

De lijn CB kan ook opgevat worden als de lijn der met Sn verzadigde oplossingen. Zij heeft een zeer eigenaardig beloop. Het stuk van 120° tot het smeltpunt van tin is bijna recht, het middenstuk vertoont een zeer snelle toename der oplosbaarheid met de tempe-

ratuur, het benedenste stuk omgekeerd een uiterst geringe toename en bovendien een uiterst kleine oplosbaarheid, zoodat de lijn zeer dicht aan de Hg-as nadert. In de benedenhelft der figuur is dit gedeelte met zijn vervolg tot aan het smeltpunt van Hg op grooter schaal geteekend.



LIJN *BC*.

At. % Sn.	Temp.	At. % Sn.	Temp.
100	231°.6	20.37	90°.0
89.95	211 .6	10.79	79 .7
76.62	183 .7	5.17	65 .2
61.44	155 .2	1.20	25 .0
49.99	133 .4	0.60	0 .0
35.33	107 .4	0.36	—18.8
28.96	99 .0	0.30	—34.5

De buitengewoon snelle ombuiging in het middengedeelte der lijn zou doen vermoeden dat de vloeibare mengsels van Sn + Hg, indien er geen vaste phase optrad, zich bij verdere afkoeling in twee lagen zouden scheiden.

Bij afkoeling beneden —34.5° treedt bij deze temperatuur een met duidelijke warmte-ontwikkeling en volumm-vermindering gepaard gaande omslag op in alle amalgamen van 0.3—85 %. Zij neemt naar hoogere Sn-concentraties in intensiteit eerst toe, daarna weer af. Het maximum ligt ongeveer bij 50 %. Deze omslag geschiedt op de lijn *CD* der figuur, welke dus minstens tot 85 % doorloopt.

De omslag doet eene nieuwe vaste phase ontstaan, welke ook behoort bij de tweede stollijn *CA*. Het maximum in de intensiteit van den omslag op *CD* bij ± 50 % zou doen vermoeden dat er mengkristallen van ongeveer deze samenstelling geboren worden. De timmodificatie die daarin bevat is moet verschillen van het gewone tin.

Tusschen —34.5 en —38.5 kristalliseeren deze mengkristallen nog verder uit de moederloog (die volgens de lijn *CA* verschuift), hetgeen onder uitzetting geschiedt. Deze volumnverandering wordt zwakker met stijgend Sn-gehalte en sterft uit naar 75 %. Bij —38 .6 is niet alleen het stolpunt van zuiver kwik maar eveneens het eindstolpunt van alle amalgamen tot ± 60 % Sn, lijn *AE*. Daar de lijn *CA* der verzadigde oplossingen hier ook eindigt, schijnt het dat bij het stolpunt van Hg de oplosbaarheid van het tin tot 0 is afgenomen, zoodat in plaats van een eutectisch mengsel, alleen het overblijvende kwik vast wordt.

Toch draagt het punt *A* geheel het kenmerk van een eutectisch

punt, naardien de lijn AE niet alleen horizontaal is, maar ook alle mengsels tot 60 % Sn korter of langer tijd op deze temperatuur blijven staan als bewijs dat er een vloeistofresidu geheel vast wordt.

Over de natuur van de tinmodificatie die beneden —34°.5 in mengkristallen optreedt, bestaat nog groote onzekerheid, vooral omdat het tot dusverre niet gelukt is, de rol aan te wijzen welke aan de grauwe tinmodificatie, welke beneden 20° C. optreden kan, in de amalgamen toekomt.

Alleen is uit de volumverandering, welke bij de verschillende transformaties bij en beneden —34°.5 optreedt, af te leiden dat het spec. vol. van dat tin kleiner moet zijn dan dat van het grauwe en grooter dan dat van vloeibaar en dus ook dan dat van gewoon tin.

Scheikunde. — De Heer Lobry de Bruyn biedt eene voorloopige mededeeling aan van den Heer J. Potter van Loon (Groningen) over *„Benzidine-omzetting"*.

Zooals bekend is gaat hydrazobenzol bij behandeling met verdund mineraalzuur over in benzidine en diphenyline, waarbij echter in hoofdzaak benzidine ontstaat. Ik trachtte na te gaan, welke de verhouding is, waarin de isomeren ontstaan, in hoeverre deze afhangt van de temperatuur en de zuursterkte, en verder poogde ik de snelheid te meten, waarmede de omzetting onder bepaalde omstandigheden geschiedt.

Benzidine werd zuiver verkregen door omkristalliseeren uit water en destilleeren in vacuo; het smeltpunt dezer stof was 128° in overeenstemming met de opgaven van Merz en Strasser. (Journ. f. Pract. Ch. N. F. 60. 186).

Voor de bereiding van hydrazobenzol werd azobenzol als uitgangspunt gekozen: dit werd door destillatie gereinigd en vervolgens gereduceerd met zinkstof in alcoholisch-alkalische oplossing. Het aldus verkregen hydrazobenzol werd onder verwarming in alcohol opgelost, en de nog gele vloeistof door middel van ammoniak en zinkstof ontkleurd; in het filtraat hiervan kristalliseerde het hydrazobenzol zuiver wit en kon onveranderd van de vloeistof gescheiden worden. Een smeltpuntsbepaling gaf tot uitkomst 122°.

Voor het onderzoek der omzetting was noodig een methode ter quantitatieve bepaling van benzidine. De gewichtsanalytische weg bleek hier mogelijk te zijn, door n.l., de base uit een oplossing, welke niet veel vrij zuur bevatte, als sulfaat neer te slaan door toe-

voeging van kaliumsulfaat en het neerslag op een gewogen filter te brengen. De oplosbaarheid van benzidinesulfaat is gering, 5 à 6 milligram per 100 cc. water bij gewone temperatuur, naar mijne uitkomsten. Daarvoor moet dan een correctie worden aangebracht. Om nu te onderzoeken, welke de verhouding is, waarin de beide basen bij de omzetting uit hydrazobenzol ontstaan, werden gewogen hoeveelheden dezer stof in fleschjes van ongeveer 120 cc. inhoud gebracht en met een bepaalde zuur-oplossing geschud totdat alles was opgelost. Dan werd het benzidine, in de oplossing aanwezig, bepaald en uit de twee gegevens de gezochte verhouding berekend.

Bij gewone temperatuur geeft op deze wijze zoutzuur van de sterkte 0.1 normaal een omzetting voor 84 % in benzidine. Normaal zoutzuur doet hydrazobenzol voor 90 % in benzidine overgaan, evenals broomwaterstof van dezelfde sterkte. Bij hooger temperatuur bleek de verhouding anders te zijn, want bij een viertal proeven met 0.1 normaal zoutzuur, salpeterzuur, zwavelzuur en broomwaterstofzuur was de verhouding bij een temperatuur van 100° respectievelijk 66.4, 67.3, 63.1 en 65.8 procent, dus veel lager.

Om eenige gegevens te verkrijgen betreffende de reactiesnelheid werd een bekerglas met 50 % alcohol, welke zoutzuur bevatte in de concentratie 0.1 normaal in een thermostaat gesteld en onder het overleiden van koolzuurgas en sterk roeren eenige grammen hydrazobenzol in de vloeistof gebracht, waarin die stof weinig oplosbaar is.

Bij 25° bleek de snelheid afhankelijk te zijn van de concentratie van het zuur en wel nam zij sterker toe dan die concentratie. De proeven worden in beide, boven aangegeven richtingen, voortgezet.

(*Scheik. Labor. d. Univ. Groningen.*)

Wiskunde. — De Heer Schoute biedt aan namens Dr. S. L. van Oss te Zaltbommel: „*Vijf rotaties in R_4 in evenwicht.*"

In een vorige mededeeling (Verslag van 26 Oct. 1901) werd het onderzoek naar de elementaire beweging in R_4 teruggebracht tot de beschouwing van de elementaire beweging in R_3 door gebruik te maken van een beginsel, dat men als volgt kan uitspreken. Een stelsel rotaties om vlakken, *die alle door eenzelfde punt gaan*, is in evenwicht, wanneer hunne doorsneden met een willekeurige R_3 in evenwicht zijn. Hierbij onder doorsnede van een rotatie met een R_3 verstaande, de draaiing der snijruimte, veroorzaakt door hare componente volgens het vlak, dat die R_3 in de doorsnede van het rotatievlak rechthoekig snijdt.

Als onmiddellijk gevolg van dit beginsel kunnen we de voorwaarden opstellen, waaronder drie tot zeven vlakken door één punt de dragers kunnen zijn van een rotatiestelsel in evenwicht. Zoo b. v. de voorwaarde voor vier vlakken, dat zij behooren tot een hyperboloïdische schaar, enz. enz.

Wij wenschen nu dit beginsel uit te breiden, ten einde het onderzoek ook uit te strekken tot het geval, dat de vlakken niet meer door een zelfde punt gaan.

Het spreekt van zelf, dat, indien een stelsel rotaties in evenwicht is, de doorsnede met elke R_3 in evenwicht moet zijn. Het geldt echter hier de vraag, hoeveel van die doorsneden onderzocht moeten worden om te mogen besluiten of een stelsel al dan niet in evenwicht is.

We richten ons daarom eerst tot het geval dat een stelsel Ω twee doorsneden in evenwicht heeft, nl. met de ruimten A en B.

Is de doorsnede Ω'A in evenwicht, dan moet Ω zich noodzakelijk reduceeren tot een enkele draaiing om een vlak in A; evenzoo indien Ω B in evenwicht is, zoo reduceert zich Ω tot een enkele draaiing om een vlak in de ruimte B.

Uit het evenwicht van twee doorsneden volgt dus nog niet, dat het stelsel zelf in evenwicht is, want de mogelijkheid blijft nog, dat het zich reduceert tot een draaiing om het snijvlak der beide ruimten van doorsnede.

Kan men echter drie ruimten R_3 aanwijzen, welke niet door eenzelfde vlak gaan, en wier doorsneden in evenwicht zijn, zoo is ook het evenwicht van het stelsel zelve gewaarborgd. Passen we nu dit resultaat toe ter bepaling van vijf vlakken, die de dragers kunnen zijn van een stelsel rotaties in evenwicht.

De noodzakelijke voorwaarde waaraan deze vlakken moeten voldoen is, dat zij door drie niet door eenzelfde vlak gaande ruimten R_3 volgens stralen van een lineaire congruentie gesneden worden. Anders gezegd: Zij moeten drie lijnenparen, de richtlijnen dezer congruenties snijden.

Nu weten we, dat er in R_4 juist 5 vlakken zijn, die 6 gegeven lijnen snijden. Het zijn de vijf „geassocieerde stukken" van SEGRE, (Rend. di circ. math. di Palermo t. II 1888).

We hebben nu nog slechts de noodzakelijke voorwaarde; we zullen aantoonen, dat zij ook voldoende is:

Zij Ω een stelsel rotaties om 5 geassocieerde vlakken, A een R_3 zoodat Ω'A in evenwicht is. Ware nu Ω zelf niet in evenwicht, dan zou dit stelsel aequivalent moeten zijn met een draaiing ω om een vlak α in A. Keeren we den zin van draaiing om dit vlak om, dan is de combinatie $(\Omega - \omega)$ in evenwicht. Brengen we nu een tweede

snijruimte B aan niet door α, dan worden de vlakken van Ω gesneden volgens 5 stralen van een congruentie, en het vlak van ω volgens een lijn niet tot deze congruentie behoorend. De doorsnede van B met het gecombineerde stelsel Ω—ω zou echter in evenwicht moeten zijn. Dit is onmogelijk, tenzij $\omega = 0$, d. w. z., tenzij Ω in evenwicht is.

Er blijft nog slechts over het bepalen der verhoudingen der intensiteiten der rotaties van Ω. Dit geschiedt als volgt:

Men brenge een willekeurige R_3 aan; deze snijdt de vlakken van Ω volgens de 5 rotatie-assen der doorsnede. Het bepalen der verhoudingen der daarbij behoorende intensiteiten in een bekend probleem.

Merkt men ten slotte op, dat tusschen de intensiteiten ω en ω' van een rotatie in R_3 en hare doorsnede met een ruimte A de betrekking bestaat: $\omega' = \omega \sin(A\omega)$, zoo zijn hiermede ook de verhoudingen der rotatie-intensiteiten om de vijf geassocieerde vlakken bepaald.

Physiologie. — De Heer Pekelharing biedt eene mededeeling aan van den Heer K. F. Wenckebach: *„Over den duur der compenseerende pauze na prikkeling van de voorkamer van het zoogdierhart."*

Wanneer door kunstmatige prikkeling van kamer of voorkamer van het kloppende kikvorschhart een extra-systole wordt opgewekt, volgt op deze extra-systole een pauze, welke langer is dan de pauze, die op een spontane systole volgt. Deze lange pauze werd door Marey, Dastre e. a. bestudeerd en een *compenseerende* genoemd, omdat men in de langere rust van het hart een compensatie zag voor de extra-werkzaamheid, door de hartspier verricht. En men had eenig recht om van compensatie te spreken, omdat de pauze na een extra-systole zoo lang duurt, dat de eerstvolgende spontane contractie juist optreedt op het oogenblik dat zij toch zou zijn opgetreden, ware niet een extra-, maar een spontane systole voorafgegaan. Engelmann (6) heeft een eenvoudige en afdoende verklaring der pauze gegeven: de normale, physiologische contractieprikkel, die van uit de vena cava het hart treft en tot contractie noopt, vindt na een extra-systole voorkamer en kamer in een refractair stadium en kan daardoor geen contractie opwekken. Eerst de daarop volgende prikkel treft het hart weder in een toestand aan, waarin het op dien prikkel kan reageeren, de dan optredende contractie (de „postcompensatorische") komt dus juist op het oogenblik, waarin ze bij ongestoorde hartswerking zou gekomen zijn: de rhythmus der physiologische prikke-

ling is dus niet gestoord. In fig. I is deze gang van zaken schematisch voorgesteld [1]). Een kunstmatige prikkel ↕ treft V. Wanneer nu de tweede prikkel aankomt, vindt deze de kamer nog refractair; er blijft dus één systole uit, maar de volgende, derde prikkel, veroorzaakt juist op tijd weder een gewone systole. De pauze, volgende op de extra-systole, is dus, wat haar duur aangaat, juist compenseerend; de tijd, ingenomen door een spontane systole + extra-systole en pauze is juist gelijk aan die van twee normale systolen.

Prikkelt men het kikvorschhart evenwel aan de vena cava, dáár waar de contractie steeds begint, dan ontbreekt de compenseerende pauze geheel en de eerstvolgende spontane systole volgt op de extra-systole na een tijdsverloop, gelijk aan de normale contractie-periode. In Fig. I treft de tweede kunstmatige prikkel ↕ de vena cava; de eerstvolgende spontane contractie treedt na het gewone interval 20 op, een compenseerende pauze ontbreekt. Terwijl het interval tusschen de systole, die de extra-systole voorafging en die, welke op de extra-systole volgde na kamer- (of voorkamer-)prikkeling, het dubbele der normale periode = 40 was, is hier hetzelfde interval slechts 12 + 20 = 32.

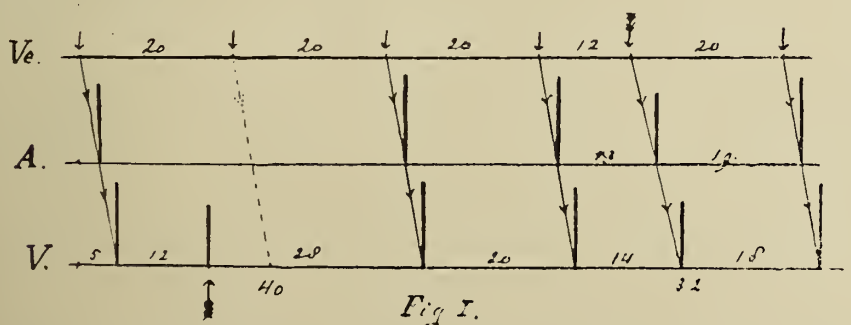


Fig. I.

Hiernit volgt, dat aan de vena cava de prikkel niet rhythmisch van buiten af wordt toegevoerd, maar daar ter plaatse in een bepaalde periode ontstaat. Het is zeker het meest voor de hand liggend

[1]) In deze schemata, die aan de vroeger door ENGELMANN en door mij gebruikte schemata beantwoorden, is op de drie abscissen, de tijd aangegeven en wel voor den periodenduur en de prikkeling van vena cava (*Ve*), voorkamer (*A*) en kamer (*V*). ↓ = physiologische prikkel, ↕ = kunstmatige prikkel. De loodrechte lijnen stellen de contracties der hartafdeelingen voor. De schuine lijnen, die de voetpunten der systolenstreepen verbinden, geven de richting aan, waarin de prikkel voortgeleid wordt. Zijn deze lijnen gestippeld, dan vindt de leiding niet werkelijk plaats. De duur der spontane periode is op 20 absciseenheden (= 1 mM.) gesteld, het interval van het oogenblik der physiologische prikkeling tot de kamercontractie ($V_e - V_s$) = 5 eenheden.

en het best in staat de verschijnselen te verklaren, aan te nemen, dat aan de venae cavae (zooals men weet in de andere hartafdeelingen in mindere mate) voortdurend prikkelmateriaal wordt gevormd totdat dit een zoodanige sterkte verkrijgt, dat een contractie wordt opgewekt. Wanneer nu echter de spiervezelen zich samentrekken, schijnt het prikkelmateriaal daarbij verbruikt, of ten minste vernietigd te worden, zoodat telkens na een contractie dezelfde tijd gevorderd wordt voor de productie van nieuw prikkelmateriaal tot zoodanige sterkte, dat er weer een contractie volgt. Deze vernietiging der prikkelzelfstandigheid (opheffing van dissociatie in ionen, chemische omzetting of wat dit ook zij) vindt altijd bij contractie plaats, onverschillig of de systole door het prikkelmateriaal zelf werd opgewekt of dat zij door een van elders toegevoerden prikkel werd veroorzaakt. Want het is bekend, dat men door kunstmatige prikkeling bijv. van de kamer, frequenter dan de spontane rhythmus, dezen laatste geheel buiten werking kan stellen.

Een andere verklaring is deze, dat aan de vena cava een voortdurende, in sterkte constante prikkeling aanwezig is, die alleen daarom zich periodisch in systolen uit, omdat bij iedere systole prikkelbaarheid, contractiliteit en geleidingsvermogen van de hartspier geheel worden opgeheven: heeft dus een systole plaats gehad, dan duurt het altijd weder een bepaalden tijd, vóór het hart zich zoover hersteld heeft, dat weer een contractie mogelijk is. Tegen deze onderstelling voerde Engelmann aan, dat de explosie, welke door de contractie in het moleculair verband der spiercel wordt teweeggebracht, met de andere eigenschappen dezer spiercel (prikkelbaarheid, contractiliteit, geleidingsvermogen) ook het voorhandene prikkelmateriaal wel zal verwoesten; buitendien werd door Engelmann aangetoond, dat de periode der prikkelvorming onafhankelijk van de in den venawand voorhanden prikkelbaarheid door chronotropen zenuwinvloed kan worden gewijzigd. Men moet dus wel aannemen, dat de systole het prikkelmateriaal vernietigt en dit laatste zich dan telkens na de systole opnieuw tot werkzame sterkte moet ontwikkelen.

De wet van het behoud der physiologische prikkelingsperiode, welke de lengte der compenseerende pauze beheerscht, en al de belangrijke feiten welke door de „methode der extra-systolen" voor het kikvorschhart aan het licht waren gekomen, zijn door Cushny en Matthews (1) aan het zoogdierhart nagegaan. Deze onderzoekers toonden aan, dat het zoogdierhart aan dezelfde wetten gehoorzaamt als het kikvorschhart, zijn werkzaamheid door dezelfde fundamenteele eigenschappen der hartspiervezelen beheerscht wordt, dat voor beide dezelfde theorieën gelden.

Slechts op één punt vonden zij een afwijking, welke hierin bestond, dat bij kunstmatige prikkeling van de voorkamer de compenseerende pauze na de extra-systole niet, zooals bij het kikvorschhart, ook werkelijk compenseerend van duur was, maar dat zij meestal te kort was. Soms was zij volledig compenseerend, nooit ontbrak ze geheel, meestal was ze verkort en dan in alle gevallen niet evenveel verkort. Zij zeggen hierover (l. c, blz. 224): „Zoolang als het interval A_s—A_p „van belangrijke lengte is, is de compenseerende pauze van de „voorkamer werkelijk geheel compenseerend, dat is: het interval „tusschen de laatste spontane contractie en de postcompensatorische „is gelijk aan twee voorkamer-perioden. Wanneer echter de prikkel „vroeger invalt, dan treedt geen ware compenseerende pauze op, „daar de postcompensatorische te vroeg komt, ... wanneer A_s—A_p „kort is, is de compensatie (van tijd. W.) vóór de eerste spontane „contractie altijd onvolledig."

Ter verklaring dezer afwijking zeggen zij dat: „òf de contractie-„golf zich van de voorkamer naar de groote venen voortplant en „daar een geforceerde contractie veroorzaakt, die naar de voorkamer „teruggkeerend daar de te vroege postcompensatorische systole opwekt, „òf wel de prikkelbaarheid der voorkamer geleidelijk stijgt tot ze in „een contractie culmineert, die onafhankelijk is van de groote venen „en zijn oorsprong neemt in de voorkamerspier zelf. Welke dezer „verklaringen de ware is, zijn wij niet in staat te zeggen, en wij „gevoelen dat het nutteloos zou zijn, ze tegenover elkander te wegen „vóór de bewegingen der groote venen onderzocht zijn geworden".

Indertijd heb ik zelf het vermoeden geuit (5) dat de zoogdier-voorkamer een grootere automatische prikkelbaarheid zou bezitten, omdat bij de phylogenetische ontwikkeling een deel van sinus en vena cava in de voorkamer zou worden opgenomen.

H. E. Hering (2) heeft de door Cushny en Matthews het eerst beschreven afwijking eveneens kunnen vaststellen en zegt: „Hoe vroeger „het oogenblik der prikkeling in de prikkelbare phase van de voor-„kamer valt, zooveel korter is de kunstmatige bigeminus (interval „tusschen laatste spontane en postcompensatorische systole), hoe later, „zooveel meer nadert de tijdsduur van den kunstmatigen bigeminus „tot die van twee normale hartperioden". En verder zegt hij: „dat „de pauze (na de extra-systole der voorkamer) langer duurt naarmate „het oogenblik van prikkeling vroeger in de prikkelbare phase valt". Hij neemt daarom ook hier de wet van het behoud der physiologische prikkelperiode aan: „aber die Beziehung ist keine so einfache „wie am Ventrikel".

Ons allen was ontgaan, dat Mackenzie (3) reeds in 1894 door zorg-

voldige analyse van vena- en leverpols tot de overtuiging was gekomen, dat ook bij den mensch een „premature" contractie, uitgaande van de voorkamer, dikwijls door een te korte compenseerende pauze wordt gevolgd. De mogelijkheid, daardoor tusschen kamer- en voorkamer-extrasystolen te onderscheiden, was hem dan ook niet ontgaan.

Bij het overdenken van de gevolgen, die extrasystolen van de voorkamer uitgaande op de hartsbeweging en den bloedsomloop van den mensch moeten hebben, vond ik de volgende eenvoudige verklaring van het bovenvermelde verschijnsel, een verklaring waaruit volgt dat wij hier niet met een principieel verschil tusschen kikvorsch- en zoogdierhart te maken hebben, en dat het berust op een anatomisch verschil tusschen beide harten.

Engelmann (5) heeft aangetoond, dat in hartspierweefsel *van gelijkmatige samenstelling* de contractieprikkel ook in gelijke mate naar alle richtingen wordt voortgeleid. Wanneer dus aan de voorkamer een kunstmatige prikkel wordt aangewend, dan zal van het geprikkelde punt uit een contractieprikkel en daarmede een contractiegolf zich voortplanten niet alleen naar lagere gedeelten van de voorkamer en naar de kamer, maar ook naar de hooger gelegen gedeelten der voorkamer en naar de vena cava, dus naar de plaats waar normaliter de prikkel ontstaat en de contractie haar begin neemt. Op de beteekenis welke deze „antiperistaltische" beweging voor de hartswerking kan hebben, is reeds door Engelmann (6) gewezen, de mogelijkheid er van ook door Cushny en Matthews ingezien.

Wanneer men nu *laat* in de prikkelbare phase van de voorkamer prikkelt, dus kort vóór het oogenblik, waarop de volgende physiologische prikkel van de vena cava zou komen, dan zal de prikkel (en de contractie) de vena cava niet meer kunnen bereiken vóór aldaar de physiologische prikkel reeds tot uitwerking is gekomen: voorkamer en kamer zullen gehoorzamen aan den extra-prikkel, de reeds begonnen spontane contractie gaat niet door, maar de rhythmus aan de venae wordt niet gestoord.

Wordt de extra-systole iets vroeger opgewekt, dan zal het kunnen gebeuren, dat de extra-contractie juist in de vena cava aankomt op het oogenblik dat daar de physiologische prikkel zich tot de noodige intensiteit had ontwikkeld: ook dan gehoorzamen voorkamer en kamer aan den extra-prikkel, de physiologische prikkel wordt opgeheven of vindt het geheele hart refractair, maar ook hier wordt het tempo der prikkelvorming niet gestoord en is de pauze van voorkamer en kamer geheel compenseerend.

Wanneer nu echter de voorkamer nog vroeger wordt geprikkeld, dan zal de extra-contractie de vena cava bereiken vóór het oogenblik

waarop de aldaar zich vormende contractie-prikkel voldoende sterkte had bereikt om een contractie op te wekken. Het op dat oogenblik aanwezige prikkelmateriaal zal door de extra-contractie worden vernietigd: van af dit oogenblik gaat zich opnieuw prikkelmateriaal vormen en dit zal na een tijdsverloop gelijk aan de normale periode voldoende intensiteit verkregen hebben om weer een contractie op te wekken. De volgende spontane systole zal dus *niet* optreden op het oogenblik, dat zij zou zijn gekomen wanneer er geen extra-systole ware opgewekt, maar juist zooveel *vroeger*, als de extra-contractie de vena cava bereikte vóór het oogenblik waarop de eerstvolgende spontane contractie zou zijn opgetreden.

In de schematische figuren II en III is getracht dezen gang van zaken voor een bepaald geval aanschouwelijk te maken.

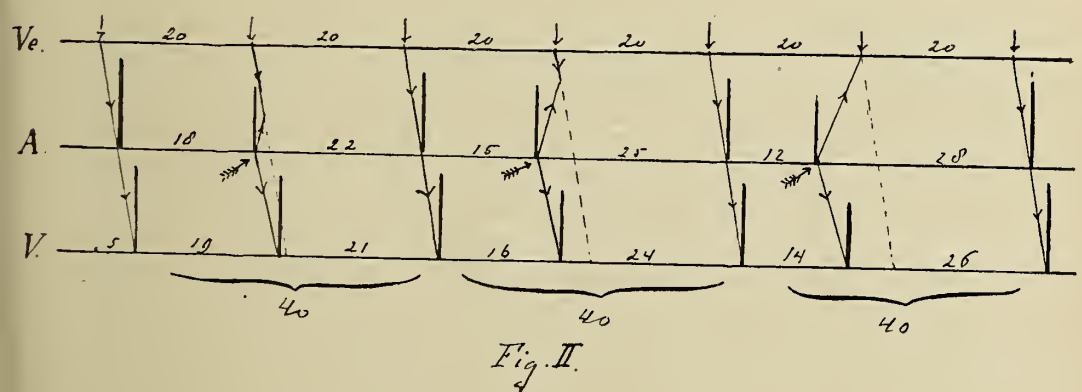


Fig. II.

In fig. II wordt de voorkamer kunstmatig geprikkeld resp. 18, 15 en 12 tijdseenheden na de voorafgaande spontane contractie; voorkamer en kamer volgen den extra-prikkel; in de eerste twee gevallen onderschept de naar de vena cava voortschrijdende extra-contractie de van de vena cava komende spontane contractie. In het derde geval komt ze juist tegelijk met het werkzaam worden van den physiologischen prikkel in de vena cava aan. In al deze gevallen blijft de rhythmus ongestoord en is de compenseerende pauze zoowel voor voorkamer als kamer compleet: het interval tusschen de aan de extra-systole voorafgaande en de daarop volgende systole is het dubbele der hartsperiode, in casu = 40.

In fig. III is een vroegtijdiger prikkeling der voorkamer voorgesteld. 10, resp. 8 en 5 tijdseenheden na de voorafgaande systole wordt de voorkamer geprikkeld. De door den eersten prikkel opgewekte extra-systole komt 4 eenheden vóór de eerstvolgende spontane contractie in de vena cava aan. Het op dat oogenblik voorhanden

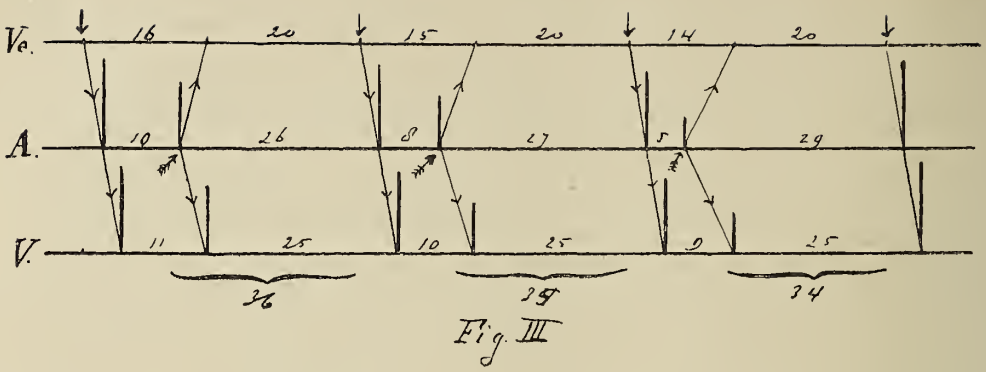


Fig. III

prikkelmateriaal wordt vernietigd en het duurt weer een tijd = 20 vóór de prikkel weer tot voldoende sterkte is aangegroeid. Het interval der spontane contracties is dus niet = 40 maar = 16 + 20 = 36. Naarmate nu de extra-voorkamercontractie vroeger valt, moet ook, zooals nu van zelf spreekt, dit interval korter worden, in fig. III resp. = 35 en = 34.

Hieruit volgt dus, *dat wanneer men laat in de prikkelbare phase der voorkamer prikkelt, de compenseerende pauze volledig is*, en verder, *dat naarmate men vroeger prikkelt, het interval tusschen voorafgaande en volgende spontane systole korter wordt.*

Hier komt nu nog een tweede invloed in het spel, welke de lengte der pauze mede beheerscht. Hoe vroeger men in de prikkelbare phase der voorkamer prikkelt, des te trager wordt de prikkel door den spierwand van het hart voortgeleid, want het geleidingsvermogen der hartspier keert na de voorafgaande systole eerst langzamerhand terug. Het interval $A_p - Ve_s$ zal dus langer zijn, naarmate men vroegtijdiger prikkelt; en daar dit interval mede het oogenblik beheerscht waarop in de vena cava het prikkelmateriaal door de toegevoerde extra-contractie wordt vernietigd, zal het ook invloed hebben op den duur der voorkamer-pauze. In fig. III, waarin met de tragere geleiding bij vroegtijdiger prikkeling rekening is gehouden, is deze invloed geïllustreerd. En zoo wordt het dan verklaarbaar, *dat de pauze na een voorkamer extra-systole langer is, naarmate het oogenblik van prikkeling vroeger in de prikkelbare phase der voorkamer valt, sneller op de voorafgaande systole volgt.*

De verschillen in duur der compenseerende pauze na voorkamerprikkeling worden op deze wijze ongedwongen verklaard, en het blijkt dat ook voor het zoogdierhart de voor het kikvorschhart vastgestelde wetten gelden, met dien verstande, dat, zooals HERING zegt „die Beziehung keine so einfache ist".

De eigenaardige wijzigingen in het beloop der extra-contractie bij prikkeling der voorkamer, welke door MACKENZIE uit den vena-pols, door CUSHNY en MATTHEWS uit de geregistreerde voorkamerbewegingen werden afgeleid, zullen waarschijnlijk wel hare verklaring vinden in de wijze waarop, zooals uit fig. II blijkt, de contractiegolven elkander hier in den voorkamerwand ontmoeten, de verschillen wel afhangen van het overwegen der spontane of der extra-contractie.

De vraag moet nu echter gesteld worden: waarom volgt dan in het kikvorschhart altijd (of bijna altijd, vergl. ENGELMANN (6)) een volledig compenseerende pauze op de extra-systole der voorkamer, en waarom in het zoogdierhart slechts onder bepaalde voorwaarden?

Het antwoord kan aldus luiden: In gelijkmatig gebouwde deelen der hartspier wordt de prikkel ook gelijkmatig naar alle zijden voortgeleid, maar waar, door welke oorzaak ook, de toestand der spiervezelen niet overal dezelfde is, daar zal ook de voortgeleiding van den prikkel niet dezelfde zijn. Hierin ligt de reden, dat normaliter de prikkel van voorkamer op kamer, in het algemeen van de eene hartafdeeling op de andere, veel langzamer plaats vindt dan binnen den voorkamer- of den kamerwand. Bij geleiding in aan de normale tegengestelde richting zal zich dit onderscheid niet minder doen gevoelen. En zooals nu de tragere geleiding de oorzaak kan zijn, dat extra-systolen der kamer nooit snel genoeg terngloopen, om nog een storenden invloed op den rhythmus aan de groote venen uit te oefenen, zoo zal de differentieering tusschen venen, sinus en voorkamer in het kikvorschhart wel de oorzaak zijn, dat hier een prikkeling der voorkamer niet snel genoeg door de overgangsplaatsen wordt voortgeleid, om den rhythmus aan de venae cavae nog te kunnen storen. Bovendien schijnt deze mogelijkheid nog geringer, doordat in het kikvorschhart spiervezelen met sterke automatische prikkelbaarheid tot hoog in de vena cava opstijgen, en daardoor minder snel door een extra-prikkel bereikt kunnen worden. Daar deze differentieering van het gedeelte der hartspier tusschen vena cava en atrio-ventriculairgrens gelegen bij zoogdieren ontbreekt, is het geen wonder, dat de storende invloed op de prikkelvorming aan de vena cava juist bij zoogdieren optreedt.

Wanneer eindelijk deze verklaring juist is, dan zal ook de plaats, wáár de voorkamer van het zoogdierhart geprikkeld wordt, op den duur der compenseerende pauze van invloed kunnen zijn: misschien zal het mogelijk zijn aan niet te kleine harten, en liefst bij reeds iets verlangzaamde geleiding in de spier, vast te stellen, dat bij prikkeling van de voorkamer ver van de vena cava de compenseerende pauze langer of zelfs volledig is, terwijl de pauze korter wordt naarmate men dichter bij de vena cava prikkelt. Bij een dergelijk experi-

ment zou dan altijd juist in dezelfde phase der hartperiode, telkens even lang na de voorafgaande systole geprikkeld moeten worden.

Gron. Sept. 1902.

LITERATUUR:

1. Cushny en Matthews, Journal of physiology. Vol. XXI.
2. H. E. Hering, Pflüger's Archiv. Bd. LXXXII.
3. J. Mackenzie, Journal of Pathology and Bacteriology. Vol. II.
4. K. F. Wenckebach, Zeitschrift für Klin. Medicin. Bd. XXXVI.
5. Th. W. Engelmann, Sur la transmission réciproque et irréciproque. Archives Néerlandaises XXX.
6. Th. W. Engelmann, Onderzoekingen Physiol. laborat. Utrecht. IV Reeks, III Deel 1895.

Sterrenkunde. — De Heer H. G. van de Sande Bakhuyzen biedt namens den Heer J. Weeder een opstel aan: *„Over interpolatie gegrond op eene gestelde minimumvoorwaarde."*

De afleiding van dagelijksche gangen voor het hoofduurwerk der Leidsche Sterrenwacht heeft mij er toe gebracht, eene wijze van interpoleeren te ontwikkelen, die mijns inziens bij menig ander onderzoek toepasselijk is.

Eene veranderlijke grootheid, in casu de correctie der pendule, wordt waargenomen op eene, over langen duur zich uitstrekkende, rij van tijden met ongelijke tijdsintervallen; hoe tusschen deze hare waarde voor een willekeurig tijdstip te interpoleeren? Aanvankelijk zocht ik dit vraagstuk op te lossen onder de beperkende omstandigheid, dat voor alle tijdsintervallen die er bij te pas komen een kleinste gemeene deeler bestaat, die dan tot tijdseenheid werd aangenomen.

De veranderlijke grootheid zij S (stand), hare toename per tijdseenheid g (gang). Tusschen 2 achtereenvolgens bepaalde waarden S, S_p en S_q, die door m tijdseenheden gescheiden zijn, is $\frac{S_q - S_p}{m}$ de gemiddelde toename per eenheid; deze zij door Q_m voorgesteld. De m grootheden $g_1\, g_2 \ldots g_i \ldots g_m$ uit het beschouwde tijdsinterval zijn dus aan de betrekking $\sum_{i=1}^{i=m} g_i = S_q - S_p = m\, Q_m$ gebonden, en elk tijdsinterval tusschen 2 op elkaar volgende bepalingen van S levert eene dergelijke betrekking op.

Ter bepaling van de grootheden g stelde ik dan verder de voorwaarde, dat de som van de tweede machten harer eerste verschillen, opgemaakt voor het geheele tijdvak van onderzoek, eene minimale

waarde had aan te nemen. Juist deze minimummvoorwaarde koos ik met het oog op het bijzondere geval der interpolatie tusschen klokstanden, doch ik geloof niet, dat zij in alle gevallen van interpolatie geïnterpoleerde waarden oplevert, die de grootste waarschijnlijkheid bezitten. Voor het oogenblik afziende van beschouwingen hierover, ga ik voort met de uitwerking van het gestelde vraagstuk. Het deel der minimumvoorwaarde, waarin de grootheden g uit een tijdsinterval van m eenheden optreden, is:

$$(g_1-g_p)^2 + (g_2-g_1)^2 \ldots\ldots + (g_m-g_{m-1})^2 + (g_q-g_m)^2.$$

Hier is g_p de gang, die aan S_p voorafgaat, en g_q de gang die op S_q volgt. Wordt aan bovenstaande uitdrukking nog

$$2k_m\,(g_1 + g_2 \ldots\ldots + g_i \ldots\ldots + g_{m-1} + g_m)$$

toegevoegd, zoo zal, daar $\sum_{i=1}^{i=m} g_i = S_q - S_p - mQ_m$ eene standvastige waarde bezit, de gezamelijke uitdrukking U minimaal zijn voor de zelfde waarden g_1 tot g_m, voor welke de eerste een minimum is. Men vindt deze waarden $g_1 \ldots g_m$ door de partieele afgeleiden van U naar $g_1 \ldots g_m$ gelijk nul te stellen, waarbij men dan tevens aan k_m eene bepaalde waarde moet toekennen om aan $\sum_{i=1}^{i=m} g_i = mQ_m$ te voldoen.

Zoo ontstaan de vergelijkingen:

$$\left.\begin{array}{rrrrr}
-g_p & +2g_1 & -g_2 & +k_m = 0 \\
-g_1 & +2g_2 & -g_3 & +k_m = 0 \\
\multicolumn{4}{c}{\ldots\ldots\ldots\ldots} \\
-g_{i-1} & +2g_i & -g_{i+1} & +k_m = 0 \\
\multicolumn{4}{c}{\ldots\ldots\ldots\ldots} \\
-g_{m-2} & +2g_{m-1} & -g_m & +k_m = 0 \\
-g_{m-1} & +2g_m & -g_q & +k_m = 0
\end{array}\right\} \ldots\ldots \quad (A)$$

Uit deze m-vergelijkingen elimineert men g_1, g_i, g_m door elk met $i\,(m-i)$ te vermenigvuldigen en samen te tellen. De coëfficiënt van elke g_i in de gesommeerde vergelijking toch is $=2$, en de som dezer termen is dus $2\sum_{i=1}^{i=m} g_i = 2\,mQ_m$.

De coëfficiënt van k_m is:

$$\sum_{i=1}^{i=m} i\,(m-i) = \frac{m\,(m+1)\,(m+2)}{1\,.\,2\,.\,3}.$$

De gesommeerde vergelijking is derhalve

$$-m\,g_p + 2\,m\,Q_m - m\,g_q + k_m\,\frac{m\,(m+1)\,(m+2)}{6} = 0$$

waaruit volgt: $$k_m = \frac{6\,(g_p + g_q - 2\,Q_m)}{(m+1)\,(m+2)}.$$

Vervolgens lost men g_i op, door de onderstaande rij $1(m-i+1),\ 2(m-i+1),\ldots(i-1)(m-i+1),\ i(m-i+1),\ i(m-i),\ldots..\ i.2,\ i.1$ als multiplicatoren op de m-vergelijkingen aan te wenden en ze samen te tellen, waardoor alle onbekenden $g_1 \ldots g_m$ behalve g_i worden geëlimineerd. De gesommeerde vergelijking is nu:

$$-g_p\,(m-i+1) + (m+1)g_i - i\,g_q + \frac{1}{2}\,i\,(m-i+1)\,(m+1)\,k_m = 0$$

uit welke volgt:

$$g_i = \frac{m-i+1}{m+1}\,g_p + \frac{i}{m+1}\,g_q - \frac{i\,(m-i+1)}{2}\,k_m$$

dus $$g_1 = \frac{m}{m+1}\,g_p + \frac{1}{m+1}\,g_q - \frac{1}{2}\,m\,k_m$$

en $$g_m = \frac{1}{m+1}\,g_p + \frac{m}{m+1}\,g_q - \frac{1}{2}\,m\,k_m.$$

De grootheden g_p en g_q zijn nog onbekenden en hangen met de grootheden Q der naburige intervallen samen; zij kunnen door successieve benadering uit deze gevonden worden.

Het biedt intusschen voordeel aan, niet g_p en g_q, maar $\frac{1}{2}\,(g_p+g_1)$ en $\frac{1}{2}\,(g_m+g_q)$ door benaderingen te bepalen, omdat dan bij elke S slechts ééne te benaderen onbekende behoort. Ik zal nu aangeven hoe dit benaderen kan geschieden. Stel $\frac{1}{2}\,(g_p+g_1)=c_p$ en $\frac{1}{2}\,(g_m+g_q)=c_q$. Uitgedrukt in c_p en c_q worden:

$$k_m = \frac{6}{m^2+2}\,(c_p + c_q - 2\,Q_m)$$

$$g_p = -\frac{3m}{m^2+2}\,Q_m + \left(1 + \frac{2m^2+1}{m(m^2+2)}\right)c_p + \frac{m^2-1}{m(m^2+2)}\,c_q$$

$$g_q = -\frac{3m}{m^2+2}\,Q_m + \frac{m^2-1}{m(m^2+2)}\,c_p + \left(1 + \frac{2m^2+1}{m(m^2+2)}\right)c_q.$$

Voor het volgende interval van n tijdseenheden tusschen de bepalingen S_q en S_r bestaat weer de betrekking:

$$g_m = -\frac{3n}{n^2+2} Q_n + \left(1 + \frac{2n^2+1}{n(n^2+2)}\right) c_q + \frac{n^2-1}{n(n^2+2)} c_r .$$

Omdat $g_q + g_m = 2\, c_q$, verkrijgt men door samentelling der laatste twee vergelijkingen, eene recurrente betrekking tusschen 3 op elkaar volgende grootheden c, zoodat c_q in c_p en c_r kan worden uitgedrukt. Deze betrekking laat zich herleiden tot :

$$\left\{\frac{2m^2+1}{m(m^2+2)} + \frac{2n^2+1}{n(n^2+2)}\right\} c_q = -\frac{m^2-1}{m(m^2+2)} c_p + \frac{3m}{m^2+2} Q_m +$$

$$+ \frac{3n}{n^2+2} Q_n - \frac{n^2-1}{n(n^2+2)} c_r . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (B)$$

Voor de grensintervallen van het onderzoek is de eerste vergelijking der groep (A) $g_1 - g_2 + k_m = 0$. Deze afwijking van de algemeene formules laat zich eenvoudig herstellen door te schrijven $-g_1 + 2\, g_1 - g_2 + k_m = 0$, dus als voorafgaande g hier g_1 te gebruiken, zoodat ook de grootheid c, die bij de eerste waarneming behoort, aan g_1 gelijk is. Evenzoo is de c, die bij de laatste waarneming behoort, aan de laatste g uit het laatste interval gelijk. De rij der betrekkingen (B) wordt nu voorafgegaan en ook afgesloten door eene vergelijking, die alleen de eerste twee of de laatste twee der grootheden c bevat, en die wordt gevonden uit de bovenstaande formules voor g_p en g_q. Laten door c_a en c_b de eerste twee, door c_y en c_z de laatste twee grootheden c worden aangeduid, dan levert de substitutie $g_p = c_p = c_a$ en $c_q = c_b$ de beginvergelijking, en de substitutie $g_q = c_q = c_z$ $c_r = c_y$ de eindvergelijking van de rij der betrekkingen (B) op.

Deze zijn, als t en r de lengten der grensintervallen voorstellen :

$$(2t^2+1)\, c_a = +\, 3t^2 Q_y - (t^2-1)\, c_b$$

$$(2r^2+1)\, c_z = +\, 3r^2 Q_y - (r^2-1)\, c_y$$

Door de groep betrekkingen (B) en deze twee grensvergelijkingen zijn alle grootheden c bepaald. Hare oplossing door benadering leidt schielijk tot het doel ; men kan daarbij als eerste benadering $c_q = \frac{nQ_m + mQ_n}{m+n}$ aannemen, en c_a aan de Q van het eerste interval, c_z aan die van het laatste interval gelijk stellen. De betrekkingen (B) doen de eerste correcties $\Delta_1 c_p$. $\Delta_1 c_q$, enz. kennen en dan wordt $\Delta_2 c_q$ berekend uit de formule :

$$\left\{\frac{2m^2+1}{m(m^2+2)} + \frac{2n^2+1}{n(n^2+2)}\right\} \Delta_2 c_q = -\frac{m^2-1}{m(m^2+2)} \Delta_1 c_p - \frac{n^2-1}{n(n^2+2)} \Delta_1 c_r .$$

Bij deze interpolatie zijn g_i en S_i uit een interval van m eenheden te berekenen naar de formules:

$$g_i = \left(\frac{1}{4}\, m\, k_m + c_p + \frac{c_p - c_q}{2m}\right) - \left(\frac{m+1}{2}\, k_m + \frac{c_p - c_q}{m}\right) i + \frac{1}{2}\, k_m\, i^2$$

$$S_i = S_p + \left(c_p - \frac{1}{6}\, k_m\right) i - \left(\frac{m}{4}\, k_m + \frac{c_p - c_q}{2m}\right) i^2 + \frac{1}{6}\, k_m\, i^3.$$

2. De waargenomene en de geïnterpoleerde grootheden S in bovenstaand vraagstuk vormen te zamen eene rij van discrete waarden, die gelden voor eene rekenkundige reeks van het argument. Neemt de rede dier reeks af tot de oneindig kleine dt, dan wordt de geïnterpoleerde rij doorloopend. De minimummvoorwaarde gaat nu in $\int_a^z \left(\frac{d^2S}{dt^2}\right)^2 dt = \text{min.}$, over.

De formules voor dit geval van doorloopende interpolatie kunnen zelfstandig worden afgeleid, maar zij laten spoediger zich neerschrijven uit de overeenkomstige formules der boven uitgewerkte discrete interpolatie. Voorloopig stel ik de lengten der intervallen, tusschen welke te interpoleeren is, door m' en n' voor, de afgeleiden $\frac{dS}{dt}$ der geïnterpoleerde functie door g', ter onderscheiding van gelijke letters, die bij het vorige werden gebruikt.

In de plaats van m en n treden nu $\frac{m'}{dt}$ en $\frac{n'}{dt}$; voor c_p, c_q, c_r heeft men $g'_p\, dt$, $g'_q\, dt$, $g'_r\, dt$ te substitueeren, terwijl Q_m en Q_n moeten vervangen worden door $\frac{S_q - S_p}{m'}\, dt$ en $\frac{S_r - S_q}{n'}\, dt$ of $Q_{m'}\, dt$ en $Q_{n'}\, dt$.

De betrekkingen (B) gaan dan, na deeling door dt^2 en weglating van oneindig kleinen, over in:

$$\left(\frac{2}{m'} + \frac{2}{n'}\right) g'_q = -\frac{1}{m'}\, g'_p + \frac{3}{m'}\, Q_{m'} + \frac{3}{n'}\, Q_{n'} - \frac{1}{n'}\, g'_r$$

uit welke volgt, na weglating der accenten:

$$g_q = \frac{nQ_m + mQ_n}{m+n} + \frac{n(Q_m - g_p)}{2(m+n)} + \frac{m(Q_n - g_r)}{2(m+n)} \quad . \quad . \quad . \quad (C)$$

waaraan als grensvergelijkingen:

$$g_a = Q_x + \frac{Q_x - g_b}{2} \quad \text{en} \quad g_z = Q_y + \frac{Q_y - g_y}{2}$$

zijn toe te voegen.

Voor k_m komt $\frac{6}{m^3}(g'_p + g'_q - 2\,Q_{m'})\,(dt)^3$ in de plaats; t moet door $\frac{t}{dt}$ vervangen worden, als t de tijd is, sinds de laatst voorafgaande waarneming verloopen, op het tijdstip, voor hetwelk geïnterpoleerd wordt. Deze substituties in de formule voor S_t geven eene formule voor S_t, die is na weglating van oneindig kleinen en accenten :

$$S_t = S_p + g_p t - \left[\frac{3}{2m}(g_p + g_q - 2\,Q_m) + \frac{g_p - g_q}{2m}\right] t^2 + \frac{g_p + g_q - 2Q_m}{m^2}\, t^3$$

Vervangt men t door $m - t'$ in bovenstaande formule, dan verkrijgt men de formule die de te interpoleeren S_t uitdrukt naar opklimmende machten van t', het tijdsverloop tot de eerstvolgende waarneming. Eenvoudiger vindt men dezelfde formule door zich voor te stellen, dat de interpolatie terugloopend geschiedt, zoodat de grootheden g en Q van teeken omkeeren, en de indices p en q van plaats verwisselen. Derhalve,

$$S_{m-t'} = S_t = S_q - g_q t' + \left[\frac{3}{2m}(g_p + g_q - 2Q_m) - \frac{g_p - g_q}{2m}\right] t'^2 - \frac{g_p + g_q - 2Q_m}{m^2}\, t'^3.$$

Voor een te interpoleeren S_t binnen het volgende interval geldt :

$$S_t = S_q + g_q t - \left[\frac{3}{2n}(g_q + g_r - 2Q_n) + \frac{g_q - g_r}{2n}\right] t^2 + \frac{g_q + g_r - 2Q_n}{n^2}\, t^3.$$

Aan weerszijden van elke waarneming zijn de formules dus verschillend. Wordt in de laatste formule t negatief genomen en vervangen door $-t'$, zoo blijft zij van de voorafgaande alleen verschillen in de coëfficiënten der termen van den 3^{den} graad. De coëfficiënten der termen van den 2^{den} graad zijn door het vervullen der betrekking (C) aan elkaar gelijk geworden.

Men kan dus ook de geïnterpoleerde functie verkrijgen, door, uitgaande van eene waarneming (S_q) de stukken die loopen tot de laatst voorafgaande en tot de eerstvolgende voor te stellen door de formules :

$$S_{-t} = S_q - g_q t + c_q t^2 - e_m t^3 \quad \text{en} \quad S_{+t} = S_q + g_q t + c_q t^2 + e_n t^3.$$

Onder deze aannamen vindt men opnieuw :

$$c_q = \frac{+g_p - 3Q_m + 2g_q}{m} = \frac{-2g_q + 3Q_n - g_r}{n} \qquad e_m = \frac{g_p + g_q - 2Q_m}{m^2} \qquad e_n = \frac{g_q + g_r - 2Q_n}{n^2}$$

De integraal $\int_a^z \left(\frac{d^2S}{dt^2}\right)^2 dt$, die minimaal wordt bij deze interpolatie, verkrijgt uit elk stuk tusschen 2 opeenvolgende waarnemingen eene

bijdrage, die kan worden uitgedrukt in de coëfficiënten van het interval; deze bijdrage is:

$$I_n = \int_q^r \left(\frac{d^2S}{dt^2}\right)^2 dt = \frac{3(g_q + g_r - 2Q_n)^2}{n} + \frac{(g_q - g_r)^2}{n} = 3\,n^3 e_n^{\,2} + \frac{(g_q - g_r)^2}{n}$$

of ook:

$$I_n = \frac{4}{3}\,n\,(c^2_q + c_q\,c_r + c^2_r).$$

Voor de totale integraal $\Sigma\, I_n$ laat zich echter een eenvoudige vorm afleiden door particeel te integreeren:

$$\int_a^z \left(\frac{d^2S}{dt^2}\right)^2 dt = \left[\frac{dS}{dt}\,\frac{d^2S}{dt^2}\right]_a^z - \int_a^z \frac{dS}{dt}\,\frac{d^3S}{dt^3}\,dt.$$

Voor den aanvangstijd a en het einde z zijn $\frac{d^2S}{dt^2} = 0$ zooals volgt uit de grensvergelijkingen, die bij (C) behooren. Verder is $\frac{d^3S}{dt^3}$ voor elk stuk tusschen 2 waarnemingen eene standvastige grootheid. Men vindt dus:

$$I = \Sigma\, 6\, e_n\,(S_q - S_r)$$

waar de sommatie zich over alle intervallen tusschen de waarnemingen uitstrekt. Het is niet moeilijk ook voor het differentiaal-quotient van I naar elk der waargenomen standen eene eenvoudige uitdrukking te vinden, die te pas komt, wanneer men met de interpolatie eene vereffening der waarnemingen wenscht te verbinden. Dan doet zich namelijk het vraagstuk voor, om door correcties aan de waarnemingen, van welke de middelbare waarde bekend zij, de minimale waarde I met een te bepalen bedrag te verminderen, waarbij is in acht te nemen, dat deze correcties als waarnemingsfouten behooren te voldoen aan de wet, die hare waarschijnlijkheid als functie der grootte bepaalt.

Het is mij niet mogen gelukken, dit vraagstuk tot bevredigende oplossing te brengen. De volgende opmerkingen dienaangaande schenen mij echter van genoegzaam belang, om ze mede te deelen.

Laten L_p, L_q, L_r de standen, bevrijd van waarnemingsfouten, voorstellen, en f_p, f_q, f_r de fouten.

Denkt men zich de ontwikkelde interpolatie uitgevoerd met de grootheden L en f afzonderlijk, zoo komt men tot de formules

$$L_t = L_q + G_q\,t + C_q\,t^2 + E_n\,t^3$$
$$f_t = f_q + \beta_q\,t + \gamma_q\,t^2 + \varepsilon_n\,t^3.$$

Door beide samen te tellen ontstaat dan:

$$S_t = S_q + g_q\,t + c_q\,t^2 + e_n\,t^3.$$

Wordt op de integraal $\int_a^z \frac{d^2L}{dt^2} \cdot \frac{d^2f}{dt^2}\, dt$ partieele integratie toegepast, zoo verkrijgt men:

$$\left[\frac{d^2L}{dt^2}\,\frac{df}{dt}\right]_a^z - \int_a^z \frac{d^3L}{dt^3}\,\frac{df}{dt}\,dt$$

of ook

$$\left[\frac{dL}{dt}\,\frac{d^2f}{dt^2}\right]_a^z - \int_a^z \frac{dL}{dt}\,\frac{d^3f}{dt^3}\,dt$$

In beide gevallen zijn de geïntegreerde deelen gelijk 0 omdat $\frac{d^2L}{dt^2}$ en $\frac{d^2f}{dt^2}$ aan begin en einde nul zijn.

Men vindt dus de betrekking:

$$\Sigma\, E_n\,(f_q - f_r) = \Sigma\, \varepsilon_n\,(L_q - L_r).$$

Op dergelijke wijze vindt men de betrekking:

$$\Sigma\, e_n\,(f_q - f_r) = \Sigma\, \varepsilon_n\,(S_q - S_r).$$

Door het aanbrengen der correcties $-f$, gaat het minimum I_S over in het minimum $I_L = I_{S-f}$.

$$I_{S-f} = \Sigma\, 6\,(e_n - \varepsilon_n)\,(S_q - f_q - S_r + f_r) =$$

$$= \Sigma\, 6\, e_n\,(S_q - S_r) - \Sigma\, 6\, \varepsilon_n\,(S_q - S_r) - \Sigma\, 6\, e_n\,(f_q - f_r) + \Sigma\, 6\, \varepsilon_n\,(f_q - f_r)$$

welke uitdrukking door bovenstaande betrekking zich laat herleiden tot

$$I_{S-f} = I_S - 12\,\Sigma\, e_n\,(f_q - f_r) + \Sigma\, 6\, \varepsilon_n\,(f_q - f_r).$$

Voor oneindig kleine waarden f, wordt de laatste term in bovenstaande uitdrukking van de orde f^2 zoodat men vindt $\frac{\partial I_S}{\partial S_q} = 12\,(e_a - e_m)$, welke uitkomst den weg opent om het stel kleine correcties vast te stellen, dat op de grootheden S toegepast, aan I_S de grootste vermindering geeft.

Deze correcties zullen evenredig zijn met de verschillen der coëfficiënten e, of met de sprongen in de 3de afgeleiden van S.

De veranderingen, die de interpolatie-coëfficiënten g, e, e, door dusdanige correcties ondergaan, worden gevonden door het interpolatieproces te herhalen met dit verschil dat de standen S door de verschillen tusschen de coëfficiënten e worden vervangen.

In het algemeen zal een dergelijk stel correcties niet het karakter van waarnemingsfouten bezitten, dus volstrekt niet gelijken op het stel fouten, die werkelijk bestaan in de waarnemingsgrootheden S. Er

laat zich ook een grens aangeven, die bij het rectificatieproces niet mag worden overschreden.

Wanneer de grootheden f de werkelijke fouten voorstellen, is

$$I_S = I_L + \Sigma\, 12\, E_n\, (f_q - f_r) + \Sigma\, 6\, \varepsilon_n\, (f_q - f_r)$$

Overwegende, dat er tusschen de coëfficiënten E der foutenvrije interpolatieformule en de fouten f gewoonlijk hoegenaamd geen verband bestaat, moet men aannemen dat in $\Sigma\, 12\, E_n\, (f_q - f_r)$ de positieve en negatieve termen elkaar in hoofdzaak opheffen. Er blijft dus voor het verschil $I_S - I_L$ alleen $\Sigma\, 6\, \varepsilon_n\, (f_q - f_r)$ over, waarvan de waarde alleen van de fouten en de lengten der intervallen afhangt; de gemiddelde waarde dezer uitdrukking voor alle mogelijke wijzen, waarop de fouten over de waarnemingen kunnen zijn verdeeld, laat zich uit de middelbare fout dier waarnemingen berekenen.

Verder dan dit bedrag mag men met het verminderen van I_S door correcties aan de standen S niet gaan, indien men althans zich er voor wil hoeden aan de gezochte interpolatie-kromme een beloop toe te kennen, minder bochtig dan dit met het oog op de uitkomsten der waarnemingen en hare nauwkeurigheid waarschijnlijk zal zijn.

Nog moge hier een voorbeeld der becijfering plaats vinden.

Bijgaande staat bevat de interpolatie-coëfficiënten van een gedeelte (tijdvak 1882, Juni 8—Aug. 30), genomen uit eene langere reeks waargenomen standen der pendule Hohwü 17. De grensvergelijkingen worden daarom aan de grenzen van dit gedeelte niet vervuld.

De becijfering van te interpoleeren standen geschiedt naar de formule:

$$S_t = S_q + t\left(g_q + n\, c_q \frac{t}{n} + n^2\, e_n \frac{t^2}{n^2}\right)$$

S_q is de klokstand der laatstvoorafgaande waarneming en de coëfficiënten g_q, nc_q, $n^2 e_n$ zijn te vinden in de kolommen 5, 6 en 7; zij zijn uitgedrukt in $0^s.001$ als eenheid. De te gebruiken g_q en nc_q staan in het schema *boven* de horizontale lijn betrekking hebbende op het interval van n dagen, waarin het tijdstip t voor hetwelk geïnterpoleerd zal worden, valt. De coëfficiënt $n^2 e_n$ is voor elk interval geplaatst *op* de horizontale lijn van het interval wegens zijn verband met de standvastige derde afgeleide der interpolatie-kromme binnen elk interval.

De 8ste kolom bevat de coëfficiënten e en de 9de hunne verschillen σ bij overgang van het eene interval op het volgende. De verandering $\Delta\sigma_q$, die een bepaalde σ_q ondergaat als de overeenkomstige klokstand S_q met $+0^s.100$ aangroeit terwijl de andere standen ongewijzigd blijven, is door mij voor elk dezer verschillen berekend en toe-

gevoegd in de 10de kolom. Door de aangroeing $\angle S_q = -\frac{\sigma_q}{\angle \sigma_q} \times 0^s.100$ wordt σ_q tot nul gemaakt, zoodat men na die verandering in het geval verkeert als ware bij de afleiding der interpolatie-kromme de waarneming S_q buiten rekening gelaten. De klokstand S_q naar deze interpolatie berekend is derhalve gelijk aan de waargenomen S_q verminderd met $\frac{\sigma_q}{\angle \sigma_q} \times 0^s.100$. In de 11de kolom vindt men deze verschillen $B-A$ opgegeven in tijdseconden.

Naar de ontwikkelde formules berekende ik voor deze 24 intervallen de waarde $I_S = \Sigma \frac{4}{3} n (c_q^2 + c_q c_r + c_r^2) = 69500$, terwijl de waarde $I_f = \Sigma 6 \varepsilon_n (f_q - f_r)$ die alleen afhangt van de grootte der fouten en hare verdeeling over de waarnemingen tot gemiddelde voor alle verdeelingen 30500 heeft. Bij hare becijfering is de middelbare fout in de waarnemingen op $0^s.028$ gesteld, welke waarde moet worden aangemerkt als te zijn de kleinste, welke krachtens andere onderzoekingen aannemelijk is. De bochtigheid der interpolatie-kromme is in dit geval derhalve voor een aanzienlijk deel aan de waarnemingsfouten toe te schrijven.

Duur der intervallen in dagen m, n.	Gemiddelde dagelijksche gangen Q.	$\frac{mQ_n + nQ_m}{m+n}$	Correctie term $\frac{m(Q_n - g_r) + n(Q_m - g_p)}{2(m+n)}$	g. coëfficiënt van t.	nc. c = coëfficiënt van $\mathcal{E}^2$.	n^2e. e = coëfficiënt van $\mathcal{E}^3$.	e.	$\tau = e_n - e_m$.	$\Delta\tau$ voor eene verandering $\Delta S = +0^s.100$.	$N - B = \frac{\tau}{\Delta\tau} \times 0^s.100$.
										s
		118	−03	115	+ 63			− 7.0	+ 5.4	−0.13
4	135					−43	− 2 7			
		110	+02	112	− 62			+ 4.9	+ 4.0	+0.12
4	086					+36	+ 2.2			
		106	−10	096	+ 44			− 3.4	+ 3 9	−0.08
4	126					−14	− 0.9			
		126	+16	142	+ 07			− 0.3	+ 3.7	−0.01
4	126					−20	− 1.2			
		102	−12	090	− 68			+ 3.2	+ 3.0	+0 11
5	073					+51	+ 2.0			
		108	−01	107	+ 52			− 5.3	+ 4 1	−0.13
3	129					−30	− 3.3			
		122	−01	121	− 94			+ 4 9	+ 3.3	+0.15
7	104					+77	+ 1 6			
		156	+08	164	+ 18			−20 6	+ 26.0	−0.08
1	163					−19	−19			
		143	00	143	−150			+23.4	+ 29.3	+0.08
4	064					+71	+ 4.4			
		081	−25	056	+ 46			− 5.3	+ 6.5	−0.08
3	094					- 08	− 0 9			
		110	+14	124	+ 32			− 0.6	+ 5.6	−0.01
4	132					−24	− 1.5			
		113	+03	116	− 50			+ 2.5	+ 3.0	+0.08
5	090					+24	+ 1.0			
		089	−01	088	+ 14			− 2 4	+ 4.2	−0.06
3	089					−13	− 1.4			
		082	−05	077	− 45			+ 2 9	+ 4.3	+0.07
5	070					+38	+ 1.5			
		095	+06	101	+ 43			− 5.3	+ 4.6	- 0.12
3	110					−34	− 3 8			
		093	−08	085	− 78			+ 7.7	+ 6.4	+0.12
4	070					+63	+ 3.9			
		113	+05	118	+ 28			−25 9	+ 57.0	−0.05
1	124					−22	−22.			
		106	+02	108	− 38			+39.	+167.	+0.02
1	087					+17	+17.			
		090	−07	083	+ 31			−21 2	+ 85.0	−0.03
2	097					−17	− 4.2			
		101	−07	094	− 28			+ 8 8	+ 21.9	+0.04
3	107					+41	+ 4.6			
		153	+08	161	+ 33			−29 6	+ 57.8	−0.05
1	169					−25	−25.			
		148	+04	152	− 84			+34 2	+114	+0.03
2	105					+37	+ 9.2			
		106	−11	095	+ 81			−11.0	+ 10.6	−0.10
6	110					−66	− 1.8			
		054	+05	059	− 77			+ 3.9	+ 2.6	+0.15
4	016					+34	+ 2.1			
		021	−14	007	+ 25			− 2.5	+ 3.8	−0.07

Voor de Boekerij worden aangeboden: 1°. door den Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN, Band VIII van de „Annalen der Sternwarte in Leiden"; 2°. door den Heer WENT, *a*. „Rapport uitgebracht ingevolge het Kon. Besluit van 14 Juni 1901 omtrent landbouwtoestanden in de Kolonie Suriname", *b*. „Rapport omtrent den toestand van land- en tuinbouw op de Nederlandsche Antillen". De Heer WENT voegt hieraan eenige woorden toe, waarin hij uiteenzet, dat op de Begrootingen voor Suriname en Curaçao voor 1903 uitgetrokken zijn de noodige posten, waardoor wetenschappelijke voorlichting van den landbouw in Nederlandsch West-Indië mogelijk zal worden. Er zal dan volgens die voorstellen komen een laboratorium te Paramaribo, waaraan verbonden zal zijn een botanicus als inspecteur van den landbouw, een scheikundige en een landbouwkundige. Aan het laboratorium zal verbonden zijn een lokaal voor Nederlanders of vreemdelingen, die aldaar wetenschappelijk werk wenschen te verrichten.

Na resumtie van het behandelde wordt de Vergadering gesloten.

Koninklijke Akademie van Wetenschappen
te Amsterdam.

VERSLAG

VAN DE

GEWONE VERGADERINGEN

DER

WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van 27 December 1902 tot 24 April 1903.

DEEL XI

(2de GEDEELTE)

27170

AMSTERDAM
JOHANNES MÜLLER.
Juni 1903.

INHOUD.

					Blz.
Verslag Vergadering	27	December	1902	. . . . .	447
» »	31	Januari	1903	. . . . .	513
» »	28	Februari	»	. . . . .	593
» »	28	Maart	»	. . . . .	677
» »	24	April	»	. . . . .	755

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 27 December 1902.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 447.

In memoriam T. ZAAIJER, p. 448.

Gelukwensch aan de Heeren LORENTZ en P. ZEEMAN bij gelegenheid van het ontvangen van de Nobel-Prijs voor Natuurkunde, p. 450

M. W. BEIJERINCK en A. VAN DELDEN: „Een kleurlooze baeterie waarvan het koolstofvoedsel uit de lucht komt", p. 450.

J. CARDINAAL: „De afbeelding van de beweging van veranderlijke stelsels", p. 466.

J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: „Een nieuwe prikkelingswet", (4e mededeeling). (Aangeboden door den Heer WINKLER), p. 472.

J. J. VAN LAAR: „Het verloop der smeltlijnen van vaste legeeringen of amalgamen". (Aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 478.

J. J. VAN LAAR: „Het potentiaalverschil, hetwelk ontstaat aan het scheidingsvlak van twee verschillende, niet mengbare oplosmiddelen, waarin zich een zelfde opgeloste elektrolyt verdeeld heeft". (Aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 485.

A. SMITS en L. K. WOLFF: „De omzettingssnelheid van kooloxyde". (Aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 493.

L. H. SIERTSEMA: „Berekening van $\frac{e}{m}$ uit de magnetische draaiing van het polarisatievlak, voor stoffen zonder absorptieband in het zichtbare spectrum". (Aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES), p. 499.

H. KAMERLINGH ONNES: „Methoden en hulpmiddelen in gebruik bij het Cryogeen Laboratorium. III. Het verkrijgen van baden van zeer gelijkmatige en standvastige lage temperatuur in den Cryostaat" (met 3 platen), p. 502.

D. J. KORTEWEG: „Plooipunten en bijbehoorende plooien in de nabijheid der randlijnen van het ψ-vlak van VAN DER WAALS", p. 511.

Aanbieding van Boekgeschenken, p. 511.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

Ingekomen zijn:

a. Missive van Z. Exc. den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 17 December ll. inhoudende de kennisgeving, dat de benoeming van den Heer D. J. KORTEWEG tot Onder-Voorzitter door H. M. de Koningin is bekrachtigd.

b. Vierter Bericht der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte (Sonder-Abdruck aus „Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft" 1902).

Verder is ingekomen het bericht van het overlijden van den Heer

TEUNIS ZAAIJER

welk bericht met een brief van rouwbeklag is beantwoord.

De Voorzitter brengt hulde aan zijne nagedachtenis in de volgende woorden:

Mijne Heeren!

Wederom is onze afdeeling in rouw, door den plotselingen dood van Zaaijer, een onzer oudste medeleden, die we voor weinige dagen ten grave brachten. Met hem is uit ons midden weggenomen een nobele sympathieke figuur, voor menigeen een diep betreurd vriend wiens hartelijk woord, wiens goede raad op hoogen prijs werd gesteld.

Zaaijer heeft een gelukkig, rustig wetenschappelijk leven gehad. Geboren te Dirksland in 1837, kwam hij in 1856 als student in de geneeskunde te Leiden, waar hij, aangetrokken door de colleges van Halbertsma, zich met voorliefde toelegde op de studie der ontleedkunde. Na zijne promotie in 1862 zette hij, onder Virchow en Hyrtl, in Berlijn en Weenen zijne studiën voort, spoedig werd hij benoemd tot 2e prosector bij het anatomisch kabinet en toen Halbertsma stierf was de 28 jarige Zaaijer de aangewezen persoon om hem op te volgen, in 1866 als buitengewoon en in 1871 als gewoon hoogleeraar in de ontleedkunde en de gerechtelijke geneeskunde.

Als hoogleeraar heeft Zaaijer de wetenschap gediend in de eerste plaats door zijne voortreffelijke eigenschappen als docent. Bij zijn meesterschap over zijn vak bezat hij een groote mate

van helderheid in zijn voordracht en de kunst om zijne leerlingen in de schijnbaar dorre deelen van zijn vak belang in te boezemen en hen door zijne lessen te boeien. Voegt men daarbij, dat hij zich voor zijn leerlingen persoonlijk interesseerde, hen vaak met raad en daad bijstond, dan is het geen wonder dat zij allen hem op de handen droegen.

In de wetenschappelijke onderzoekingen over verschillende onderdeelen der ontleedkunde, waarvan ik de uitvoerige bespreking aan anderen moet overlaten, — ik vermeld alleen het groote stuk in onze verhandelingen over den toestand der lijken na arsenicum-vergiftiging, — ontmoet men diezelfde eigenschappen. Geen moeite is hem te veel om het gewenschte doel te bereiken en de waarheid op te sporen, en met groote klaarheid en eenvoud zet hij daarna uiteen welke uitkomsten hij uit het door hem gevondene kan afleiden.

Ik zeide dat Zaaijer een gelukkig leven heeft gehad, voor een deel was dit een gevolg van uitwendige omstandigheden, maar ook voor een goed deel, omdat hij het geluk van anderen trachtte te verhoogen. Zijn helder onbevangen oordeel, zijn rustige natuur, zijn goedheid gepaard aan een vasten wil datgene te bestrijden wat hij niet goed vond, maakte hem, in de eerste plaatst bij zijne ambtgenooten en leerlingen, tot den aangewezen raadsman en leider.

Maar ook in ruimer kring werkte en ijverde hij in tal van betrekkingen, waartoe hij door het vertrouwen zijner medeburgers was geroepen, en veel goeds bracht hij daarin tot stand.

In al die kringen zal, met een gevoel van groote erkentelijkheid voor wat Zaaijer heeft gedaan, zijn verlies diep worden gevoeld en betreurd en het beeld van den voortreffelijken man, den trouwen vriend, zal bij allen die hem kenden en niet het minst in onze afdeeling in dankbare herinnering bewaard blijven.

De Voorzitter brengt het feit in herinnering dat den Heeren LORENTZ en P. ZEEMAN de Nobel-Prijs voor Natuurkunde is toegewezen en brengt hun de hulde en den dank der Afdeeling voor de wijze waarop zij tot eer der Nederlandsche wetenschap zijn werkzaam geweest.

Bacteriologie. — De Heer M. W. BEIJERINCK, biedt, ook namens den Heer A. VAN DELDEN, eene mededeeling aan: *„Over een kleurlooze bacterie, waarvan het koolstofvoedsel uit de lucht komt"*.

Wij geven den naam *Bacillus oligocarbophilus* [1]) aan een kleurlooze bacterie, waarvan de koolstofvoeding in het donker (en evenzoo in het licht) geschiedt ten koste van een nog niet goed bekende koolstofverbinding (of verbindingen) uit de atmospherische lucht, aan welke verbinding ook de energie, noodig voor de levensprocessen ontleend moet worden [2]).

De kultuur dezer bacterie op vaste kultuurgronden of in voedingsoplossingen, welke oplosbare organische stoffen bevatten, is tot nu toe niet gelukt, hetgeen natuurlijk aan de onjuiste keus dezer stoffen kan hebben gelegen. Reinkulturen op vaste en in vloeibare substraten, zonder oplosbare koolstofverbindingen, zijn daarentegen gemakkelijk te maken.

---

[1]) Het is waarschijnlijk, dat W. HERAEUS, (Ueber das Verhalten der Bacterien in Brunnenwasser sowie über reducirende und oxydirende Eigenschaften der Bacterien. Zeitschrift f. Hygiene, Bd. I, pag. 226), reeds in 1886 kulturen van *B. oligocarbophilus* voor zich gehad heeft. Hij zegt namelijk het volgende: ...., Ausserordentlich auffallend war das Ergebniss dieser Versuche in der Hinsicht, dass eine Vermehrung der Bacterien in einer Flüssigkeit eingetreten war, welche keine organische Verbindungen sondern nur Salze enthielt. Ein unansehnliches, kaum sichtbares Pünktchen von Bacterienzoogloeën hatte sich im Verlaufe vom zehn Tagen so stark vermehrt, dass die ganze Oberfläche der Lösung von einer dicken Haut bedeckt war." Getallen geeft hij echter niet op en de opmerking maakt den indruk van vluchtig, en staat verloren tusschen allerlei andere, onbeduidende waarnemingen. — Ook de mededeelingen van WINOGRADSKY aangaande de ophooping van organische koolstof in nitrificeerende oplossingen, hebben blijkbaar op deze mikrobe betrekking, maar zijn beschrijving lijdt aan groote onduidelijkheid (Annales de l'Institut Pasteur, T. 4 pg. 270 et 462, 1891). — Bij de proeven van GODLEWSKI, (Bulletin international de l'Académie d. sc. d. Cracovie, Dec. 1892 pag. 408 en Juin 1895 pag. 178), is het verdwenen CO^2 niet, zooals hij denkt, opgenomen door de fermenten der nitrificatie maar door het $MgO.MgCO^3$.

[2]) Wij hebben nog een tweede, tot het geslacht *Streptothrix* COHN behoorende, zeldzamere soort ontdekt, met overe nkomstige eigenschappen. Daarover zal hier echter niet verder gehandeld worden.

1. RUWE KULTUREN VAN BACILLUS OLIGOCARBOPHILUS.

Men verkrijgt *B. oligocarbophilus* door de volgende ophoopingsproef, die, wegens de reinheid der daarbij ontstaande vegetatie, een „volkomen ophoopingsproef" kan genoemd worden.

In een ruime ERLENMEIJER-kolf wordt een dunne laag van een voedingsvloeistof gebracht, van de zelfde samenstelling, welke gebruikt wordt voor de waterkultuur van hoogere en lagere groene planten, maar met alkalische inplaats van zure reactie. Men neemt bijvoorbeeld:

Gedistilleerd water	100
Kaliumnitraat	0.01 tot 0.1
Dinatriumphosphaat	0.01
„Mineraaloplossing"	1 druppel.

Deze „mineraaloplossing" bevat in één, uit een druppelfleschje met kraan vallenden druppel:

8	Milligrammen	$MgSO_4 . 7 H_2O$
0.05	„	$MnSO_4 . 4 H_2O$
0.05	„	$FeCl_3 . 3 H_2O$

Wordt uit de voedingsvloeistof stikstof, phosphor, kalium of magnesium weggelaten, dan verkrijgt men, zooals opzettelijke proeven geleerd hebben, geen of slechts een onbeduidenden groei. Ten opzichte van de noodzakelijkheid van de eveneens toegevoegde elementen zwavel, mangaan en ijzer bestaat nog twijfel.

Men infecteert met een niet al te kleine hoeveelheid tuingrond en sluit de kolven met een wattenprop of met filtreerpapier af, zonder echter de luchttoetreding door diffusie te hinderen, en kultiveert in het donker bij 25° à 30° C. Na twee of drie weken ziet men dan in eenige der kolven de vloeistof, die zelve volkomen helder blijft, zich bedekken met een dunne, witte of zwak rose gekleurde, zeer droge en moeilijk nat te maken huid, die makroskopisch op een kaamhuid gelijkt, doch uit zeer kleine, mikroskopisch moeilijk waar te nemen bacteriën bestaat, die door een slijmerige stof met elkander verbonden zijn. Dit is *Bacillus oligocarbophilus*.

De groei van de huid duurt maanden lang, waarbij een belangrijke ophooping van organisch gebonden koolstof aan te toonen is, wat niet alleen reeds met het bloote oog te zien is door den sterken bacteriëngroei, maar ook bewezen kan worden door een direkte weging alsmede door een vergelijking van het permanganaatgetal voor en na de proef, waarover beneden eenige voorbeelden zijn opgegeven.

Daar er reden bestaat, om aan te nemen, dat onze bacterie in tuingrond zeer algemeen verspreid is en in alle gevallen in de voor

enting gebruikte hoeveelheden ruw materiaal voorkwam, moet het uitblijven van de huidvorming in eenige van de kolven wel daarop berusten, dat de gekozen kultuurvloeistof voor de zwakke kiemen minder gunstig was en den groei daarvan niet toeliet. Zoo bemerkten wij bijv., dat gedistilleerd water, dat in een koperen distilleertoestel gedistilleerd was, veel meer proeven deed mislukken, dan water in glas gedistilleerd, zoodat wij daarna steeds dit laatste hebben gebruikt. In andere gevallen waren monaden, die zich dadelijk van de bacteriën meester maakten, de oorzaak van het mislukken; door overenting en reinkultuur konden deze vraatzuchtige organismen echter onschadelijk gemaakt of verwijderd worden. Wordt het gedistilleerde water door leidingswater vervangen, dan wordt het aantal kolven, die bij de enting met dezelfde hoeveelheid tuingrond zonder groei blijven veel kleiner.

Heeft zich eens een huid gevormd, dan komen de overentingen daarvan in de genoemde kultuurvloeistof, zoowel, wanneer deze bereid wordt met gedistilleerd- als met leidingswater, gemakkelijk en zonder uitzondering tot ontwikkeling.

2. Welke stikstofbron noodig is.

Wij hebben in de bovengenoemde voedingsvloeistof kaliumnitraat als stikstofvoedsel gekozen. Daarvoor kan men echter even goed kaliumnitriet of een anorganisch ammoniumzout gebruiken. Zeer goede resultaten hebben wij bijv. verkregen met:

Gedistilleerd water	100
Ammoniumsulfaat (of NH_4Cl)	0.01—0.1
Dikaliumphosphaat	0.02
„Mineraaloplossing"	1 druppel

en met:

Gedistilleerd water	100
Kaliumnitriet	0.01—0.1
Dikaliumphosphaat	0.02
„Mineraaloplossing"	1 druppel.

Daar deze beide vloeistoffen aan de levensvoorwaarden van de mikroben der nitrificatie beantwoorden, kan men bij het gebruik daarvan, en bij enting met tuingrond, of met daarvan afstammende ruwe kulturen, meestal ook werkelijk nitriet of nitraatvorming waarnemen. Met de gemakkelijk te verkrijgen reinkulturen van *B. oligocarbophilus*, waarover straks nader, is een goede ontwikkeling van de huid mogelijk, waarbij blijkt, dat deze mikrobe zelve niet nitrificeert. In overmaat

toegevoegde en niet voor de voeding gebruikte ammoniumzouten of nitrieten, kunnen, zelfs gedurende een jaar en langer, geheel en al onveranderd onder het welig groeiende huidje van *B. oligocarbophilus* aanwezig blijven, terwijl zij bij tegenwoordigheid van nitrificeerende fermenten reeds in eenige weken geheel verdwenen zijn en dan als nitraten teruggevonden worden. Zijn de fermenten der nitrificatie alleen aanwezig dan is er van huidvorming geen sprake en de voedingsoplossingen blijven glashelder.

Niet alleen de natuur der als stikstofbron dienende lichamen, maar ook de hoeveelheid daarvan kan bij deze proeven, zooals ook reeds in de recepten is aangegeven, tusschen tamelijk wijde grenzen variëeren, hetgeen overigens ook geldt met betrekking tot de voorwaarden voor de waterkultuur van lagere en hoogere groene planten). De grenswaarden die hierbij toelaatbaar zijn voor *B. oligocarbophilus*, zijn nog niet met juistheid vastgesteld, doch de speelruimte is bij dit organisme grooter (circa 0.1 à 10 pro mille) dan bij de hoogere planten (0.5 à 5 pro mille).

Door vele proeven werd vastgesteld, dat bij afwezigheid van kalium, phosphor en magnesium in de voedingsvloeistof een nog geringer groei plaats heeft, dan wanneer geen stikstofverbindingen gegeven worden. Blijkbaar vindt *B. oligocarbophilus* in de atmospheer een, wel is waar ontoereikende, maar toch niet te verwaarloozen hoeveelheid stikstof in een voor voeding geschikten vorm.

Wordt het gedistilleerde water in de kunstmatige voedingsvloeistof door leidingswater vervangen, dan verkrijgt men een hooger rendement aan organische stof. Daar nu in het leidingswater een niet onbelangrijke hoeveelheid stikstofverbindingen voorkomt, — hier te Delft ongeveer 0,4 milligram gebonden stikstof p. L., — en bovendien magnesium en andere elementen, die blijkbaar een gunstigen invloed hebben, kan men als kultuurvloeistof voor *B. oligocarbophilus* eenvoudig gebruiken

Leidingswater	100
Dikaliumphosphaat	0.02.

Men moet hierbij echter bedenken, dat de productiviteit aan bacteriënsubstantie van *B. oligocarbophilus*, niet bepaald wordt door het volume, maar in hoofdzaak door de grootte van het oppervlak van de kultuurvloeistof, dat vrij met de lucht in aanraking is. Daardoor kan in een zeer dunne laag leidingswater de stikstof spoedig opgebruikt zijn, terwijl bij dezelfde hoeveelheid kultuurvloeistof maar met kleiner oppervlak en dus in dikkere laag, de voorraad stikstof voor langeren tijd voldoende is. Daarom moet men, om in een kolf van

een bepaalde grootte het maximumrendement aan *B. oligocarbophilus* te krijgen een stikstofverbinding toevoegen als men weinig leidingswater gebruikt, hetgeen niet noodig is, wanneer men kultiveert in een grootere hoeveelheid water in een kolf van dezelfde grootte.

3. Proeven met reinkulturen.

Onze bacterie groeit op de gewoonlijk gebruikte bacteriologische voedingsbodems in 't geheel niet, deze bevatten daarvoor te veel organische koolstofverbindingen.

Evenwel verkrijgt men vrij gemakkelijk reinkulturen op vasten bodem als men dezelfde voorzorgen in acht neemt, die ik in de vergadering van de Akademie van 27 Juni 1892 beschreven heb voor de reinkultuur van de fermenten der nitrificatie op agarplaten en waarop ik in de zittingen van 30 Maart 1901 (Versl. p. 633) en 25 Mei 1901 (Versl. p. 8) ben teruggekomen bij de bespreking van de kultuurvoorwaarden van de oligonitrophile Cyanophyceën.

In al deze gevallen komt het er op aan de oplosbare organische stoffen zoo volkomen mogelijk uit den vasten kultuurbodem te verwijderen, wat door lang voortgezet uitloogen met gedistilleerd water te bereiken is. De op deze wijze voorbereide agar wordt met de noodige voedingszouten bijv. in de verhouding:

Gedistilleerd water	100
Agar	1.5
K_2HPO_4	0.01
KNO_3 (of NH_4Cl)	0.01

opgekookt en tot een plaat uitgegoten. Daarop worden dan de strooi- of streepkulturen aangelegd van een huid van *B. oligocarbophilus*. Zeer spoedig ziet men de in de huid nooit ontbrekende verontreinigende bacterien op de agarplaat tot ontwikkeling komen, en, wanneer deze door hunnen groei en hunne ademhaling de door het uitloogen nog niet uit de agar verwijderde oplosbare koolstofverbindingen hebben verbruikt, dan begint *B. oligocarbophilus* zelve te groeien. Dit is gewoonlijk eerst na 14 dagen het geval. De koloniën worden dan echter na korten tijd gemakkelijk herkenbaar, vooral daardoor, dat alle andere soorten ophouden te groeien, terwijl onze bacterie alleen doorgroeit, omdat zij de eenige is, die zich in de gegeven omstandigheden met de atmospherische koolstof kan voeden.

Ook de koloniën der nitrificeerende fermenten, die, zooals ik vroeger aangetoond heb, zich op dezen voedingsbodem zeer goed kunnen ontwikkelen, namelijk, wanneer in plaats van nitraat een ammonium-

zout als stikstofbron gebruikt wordt, blijven daarop spoedig in ontwikkeling stilstaan, bijv. als zij 1 mM. groot zijn. De koloniën van *B, oligocarbophilus* bereiken daarentegen afmetingen van 1 cM. en meer, en kunnen met het grootste gemak verder in reageerbuizen op den genoemden voedingsbodem als reinkultuur overgeënt worden. Zij groeien op de agar als dunne, sneeuwwitte of rose getinte, zeer droge, vlak uitgebreide lagen, die sterk aan de op de vloeistoffen drijvende huid herinneren.

Ook op kiezelplaten, die in glas doozen worden aangelegd en, na het uitwasschen van de chloriden, met een voedingsoplossing gedrenkt zijn, kan *B. oligocarbophilus* zeer mooie kulturen geven, waarbij na eenige weken groote rose of sneeuwwitte koloniën ontstaan, met gekartelden rand, die zich bij de juiste keuze der voedingszouten ten slotte over de geheele kiezelplaat kunnen uitbreiden. Daarbij bemerkt men het merkwaardig verschijnsel, dat de kiezelgelei in het midden van de koloniën eenigszins vloeibaar wordt en door verdamping inzinkt.

Het vervaardigen van de kiezelplaten geschiedt op de volgende wijze. Een met een bekende hoeveelheid water verdunde waterglasoplossing uit den handel wordt met normaal zoutzuur getitreerd. Daar de stolling door een alkalische reactie sterk bevorderd wordt, moet geen volledige neutralisatie plaats hebben, en daar een plaat met een hoog kiezelzuurgehalte zich na het stollen sterk contraheert en veel water uitperst, moet de verdunning zoo ver gaan, dat deze contractie uitblijft. In een klein bekerglas werden, in een bepaald geval, bijv. 5 cM³ waterglas en 25 cM³ water gebracht en in een tweede glas de vereischte hoeveelheid zoutzuur, die 10 cM³ normaal zuur bedroeg. Het zuur wordt nu met de verdunde waterglasoplossing gemengd en het mengsel wordt uitgegoten in een glasschaal. De stolling laat des te langer op zich wachten naarmate de massa sterker verdund is, maar het is gemakkelijk na eenige oefening op deze wijze fraaie zeer vaste platen te vervaardigen. De plaat wordt eerst door stroomend leidingswater van de chloriden bevrijd, met gekookt water nagespoeld en dan met de oplossing der voedingszouten overgoten. Als deze voldoende in de plaat gediffundeerd zijn, wordt de schaal van onderen zacht verwarmd tot het aanhangende water verdampt is, en de kiezelzuurlaag een „droge" glanzende oppervlakte vertoont. Deze oppervlakte wordt in de BUNSEN-vlam geflambeerd, waardoor slechts een gedeeltelijke maar voldoende sterilisatie te bereiken is.

Niet alleen *B. oligocarbophilus*, maar ook de fermenten der nitrificatie groeien op dezen grond, even als op de agar, zeer goed.

Door vermenging van de verdunde waterglasoplossing met krijt, magnesium carbonaat of ammonium-magnesiumphosphaat kan men sneeuwwitte platen verkrijgen die bijzonder geschikt zijn voor de kultuur zoowel van deze mikroben als van verschillende lagere wieren. Zelfs aarddiatomeën, van het geslacht *Nitzschia*, komen daarop tot ontwikkeling.

Nog eens zij hierbij opgemerkt, dat in de kiezelplaat geen organische stoffen mogen voorkomen, zelfs stukjes kurk, die in het waterglas zijn gevallen, kunnen de proef storen.

De reinkulturen van *B. oligocarbophilus*, op de agar of kiezelplaten verkregen, zijn voor de kultuurproeven op vloeistoffen even goed geschikt als de ruwe kulturen, waarvan wij ons door vele, reeds sinds jaren voortgezette proeven hebben overtuigd. Elke gedachte aan symbiotische verhoudingen, waarop de koolstofbinding door onze bacterie zou kunnen berusten, is daardoor buitengesloten, zoodat ten minste de biologische zijde van dat vraagstuk duidelijk is.

Over de verdere eigenschappen van onze rein gekultiveerde bacterie kunnen wij kort zijn. In de huiden zoowel als op den vasten voedingsbodem bestaat zij uit zeer kleine dunne en korte staafjes, waarschijnlijk altijd zonder beweging. Zij zijn ca. 0.5 μ dik en 0.5—4 μ lang. De lengte is echter zeer variabel en vaak ziet men slechts deeltjes met een dikte van 0.5 μ en lengte van 0.7—1 μ. Dikwijls is zonder gebruik van reagentiën, zooals kleurstoffen of zoutzuur, in 't geheel geen structuur in de koloniën, of in het, op de vloeistoffen drijvende vliesje waar te nemen. De verslijmde celwanden der bacteriën vormen het hoofdbestanddeel van de koloniën, eiwit is in de bacteriënlichamen slechts in geringe hoeveelheid aanwezig.

4. DE VOEDING MET ATMOSPHERISCHE KOOLSTOF.

Een goed inzicht in de koolstofophooping kan men zoowel door een direkte weging als door de permanganaatmethode verkrijgen.

Voor beide metingen is het mogelijk de vloeistof onder de huid, die praktisch bacteriënvrij is, geheel of gedeeltelijk af te zuigen, zoodat de voor het affiltreeren, of voor de permanganaatbepaling bestemde hoeveelheid van het kultuurmateriaal een niet al te groot volume heeft.

Bij onze proeven ontstond slechts dan een neerslag van calciumphosphaat en calciumcarbonaat, als wij daarvoor ons kalkrijk leidingwater gebruikt hadden en kaliumphosphaat in overmaat was toegevoegd. Deze neerslagen kunnen echter onder de huid door verdund zuur opgelost en daarna kan het zuur door verder uitwasschen weer

verwijderd worden. De huid is zoo droog en laat zich zoo moeilijk bevochtigen, dat al deze manipulaties zonder veel verlies van materiaal kunnen worden verricht. Het permanganaatgetal werd volgens de methode van KUBEL [1]) bepaald.

Met betrekking tot de beoordeeling van de door direkte weging of als permanganaatgetal gevonden cijfers voor de uit de atmospherische koolstof gevormde organische stof, moet het volgende wel in acht worden genomen.

Daar de groei van *B. oligocarbophilus* slechts op de vrije oppervlakte van de vloeistof plaats heeft en niet in de diepte, is de dikte van de laag van de voedingsvloeistof, en dus het volume van de laatste, eigenlijk onverschillig. Dat wil zeggen, men kan door het vergrooten van het oppervlak van de vloeistof een willekeurig ver uitgespreide bacteriënhuid verkrijgen, welke omstandigheid vooral van belang is voor de beoordeeling van de productiviteit van een bepaald volume van een voedingsoplossing, daar de bacteriënhuid gewoonlijk slechts een cellenlaag dik is. Hoe gering de theoretisch noodzakelijke dikte van de laag voedingsvloeistof slechts behoeft te zijn, om groei mogelijk te maken, kan men daaruit afleiden, dat, vooral bij het gebruik van gedistilleerd water met voedingszouten, de daarop gevormde huid tegen de schijnbaar droge glaswand 1 tot 1.5 decimeter hoog opklimmen kan, en zich daarop niet zelden tot bijna aan de wattenprop uitbreidt. Slechts bij zekere azijnbacteriën is mij iets dergelijks bekend.

Daar onze bacterie geene voor den groei nadeelige verbindingen schijnt te vormen is dientengevolge de eenige omstandigheid, die de vermeerdering daarvan met betrekking tot een gegeven hoeveelheid vloeistof bij genoegzame grootte van het oppervlak beheerscht, het ontbreken van een of meer der voor de voeding noodige elementen, waartoe de koolstof, bij onze, bij volle luchttoetreding genomen proeven, in geen geval kan behooren.

Ofschoon het dus vaststaat, dat slechts de in een bepaalden tijd, per oppervlakte-eenheid gevormde hoeveelheid bacteriën, voor de snelheid van de binding van de atmospherische koolstof maatgevend is, zullen wij toch de getallen voor een bepaald volume vloeistof opgeven, omdat men daardoor beter een vergelijking kan maken met getallen, die door andere schrijvers voor verontreinigde wateren zijn gevonden.

---

[1]) TIEMANN-GÄRTNER's Handbuch der Untersuchung der Wässer, 4e Aufl. pag. 255 1895.

5. Hoeveel koolstof er gebonden wordt.

Eerst werd door een proef, waarbij, na krachtig schudden, een kultuur in twee gelijke deelen werd verdeeld, vastgesteld hoeveel de eene helft bij een direkte weging aan bacteriënmassa bevatte, terwijl de andere helft met kaliumpermanganaat werd getitreerd. Wij gebruikten daarvoor een 3 maanden oude kultuur op

Leidingswater	100
Na_2HPO_4	0.02
KCl	0.02
KNO_3	0.02

De voor de weging bestemde helft van het bacteriënhuidje werd van de vloeistof gescheiden door filtrage, op het filter uitgewasschen met sterk verdund zoutzuur en daarna met gedistilleerd water tot het verdwijnen van de chloorreactie. Daarna werd het filter met het bacteriënhuidje gedroogd, eerst bij 40° à 50° C. en daarna bij 100° C, totdat het gewicht constant bleef. Op deze wijze werd gevonden, dat per Liter 180 milligram bacteriënmateriaal gevormd was en dat het hiermee overeenkomende permanganaatgetal, na aftrek van 14 milligram, die door een Liter van ons leidingwater worden verbruikt, 94 bedoeg. Wij kunnen dus de verhouding van de beide getallen, met een nauwkeurigheid, die voor ons doel voldoende is, aannemen als 2 : 1, dat wil zeggen, dat door een verdubbeling van het permanganaatgetal het gewicht van de droge bacteriënmassa gevonden wordt. Daar het permanganaatgetal veel vlugger te bepalen is dan het gewicht, hebben wij ons bij de meeste verdere bepalingen met dit getal tevreden gesteld.

Wij geven nu nog eenige verdere getallen. Evenals de voorgaande hebben allen betrekking op bacteriënhuiden in Erlenmeijer-kolven met een vrije vloeistofoppervlakte van ongeveer 80 cM^2. en 100 cM^3. vloeistof. Door weging vonden wij in een geval op:

Leidingswater	100
KCl	0.02
KNO_2	0.02
K_2HPO_4	0.04

na een kultuur van 5 maanden 235 milligram per Liter. Op:

Gedistilleerd water	100
KCl	0.02
KNO_3	0.1
K_2HPO_4	0.02
„Mineraaloplossing"	1 druppel.

Na 5 maanden 220 milligram per Liter.

Wij laten nu eenige door de permanganaatmethode gevonden getallen volgen, en wel eerst eenige, die betrekking hebben op leidingswater.

De hoogste opbrengst, die wij vonden, werd verkregen met leidingswater met 0.02 K_2HPO_4 en 0.02 KNO_3, na een kultuurtijd van een jaar en bedroeg 250 millgr. permanganaat per Liter, wat dus overeen zou komen met een gewicht aan droog bacteriënmateriaal van $250 \times 2 = 500$ milligram.

Na een korteren kultuurtijd is ook de opbrengst geringer; zoo vonden wij bij een kultuur op:

Leidingswater	100
Na_2HPO_4	0.02
KCl	0.02
KNO_3	0.02

na 5 maanden kultuurtijd (Januari tot Mei) 202 milligram permanganaat, beantwoorende aan 404 milligram bacteriënmassa per Liter. Werd het leidingswater door gedistilleerd water vervangen, dan was de opbrengst aan droge organische stof meestal geringer, wat echter niet kan berusten op voeding door de door kaliumpermanganaat oxydeerbare stoffen in het leidingswater, want de 14 milligram permanganaat die ons leidingswater per Liter verbruikte, vonden wij, aan het einde van den kultuurtijd, quantitatief terug in de zich onder de oligocarbophilushuid bevindende heldere vloeistof, die gemakkelijk geheel bacteriënvrij kan worden afgezogen met een pipet. Overigens hebben de proeven met gedistilleerd water ook onderling groote verschillen in opbrengst vertoond, en ofschoon de oorzaak daarvan niet volkomen zeker vastgesteld is, houden wij het toch voor waarschijnlijk, dat deze afwijkingen slechts veroorzaakt zijn door de meerdere of mindere dichtheid van de wattenproppen, waardoor de snelheid van de luchttoetreding belangrijk uiteen kan loopen. Wij meenen dit te moeten afleiden uit de resultaten verkregen met proeven in kolven, waarvan alleen de grootte der opening verschilde en waarop wij later nog terugkomen. Het staat eveneens vast, dat wij hierbij niet te maken hebben met verontreinigende bacteriën of met monaden, want de reinkulturen vertoonden even sterke schommelingen als de ruwe kulturen. Ook verandering in het gehalte van de lucht aan dampvormige koolstofverbindingen kan niet de hoofdoorzaak zijn, daar de afwijkingen in tegelijkertijd in dezelfde ruimte naast elkaar geplaatste kulturen worden waargenomen.

Wij geven nu nog eenige getallen. Bij een proef met:

Gedistilleerd water	100
K_2HPO_4	0.02
KNO_3	0.1
KCl	0.01
„Mineraaloplossing"	1 druppel

gesteriliseerd en geënt met een reinkultuur van *B. oligocarbophilus* werd na 38 dagen kultuurtijd (2 Jan.—19 Febr.) bij 23° C. gevonden 66.6 milligr. permanganaat, overeenkomende met c. a. 130 milligram droge bacteriënmassa per Liter. Bij een andere proef met:

Gedistilleerd water	100
Na_2HPO_4	0.02
KNO_3	0.01
„Mineraaloplossing"	1 druppel

waarbij eveneens in de gesteriliseerde vloeistof bij 23° C. 40 dagen lang gecultiveerd werd, bedroeg het permanganaatgetal 60 milligram, beantwoordende aan 120 milligram droge bacteriënsubstantie per Liter.

In een derde geval werd in:

Gedistilleerd water	100
K_2HPO_4	0.02
$(NH_4)_2SO_4$	0.02
Na_2CO_3	0.01
„Mineraaloplossing"	2 druppels

na een kultuurtijd van 5 Mei tot 1 Dec., 155 milligr. permanganaat per Liter gevonden.

In een kultuur in:

Gedistilleerd water	100
Na_2HPO_4	0.02
KCl	0.02
KNO_3	0.02
„Mineraaloplossing"	1 druppel

van 1 Juni tot 1 Dec. 165.5 milligram aan droog bacteriënmateriaal, overeenkomende met c. a. 83 milligram permanganaat per Liter. Zooals men ziet zijn de verschillen nogal belangrijk.

Werd aan de anorganische voedingsvloeistof een weinig natriumacetaat toegevoegd, dan konden wij bij het gebruik van een reinkultuur als entingsmateriaal, noch een begunstiging, noch een vertraging van den groei constateeren. Zoo verkregen wij op:

Gedistilleerd water	100
KCl	0.02
KNO_3	0.1
K_2HPO_4	0.02
Natriumacetaat	0.02
„Mineraaloplossing"	1 druppel

bij de weging 220 milligram droge bacteriënmassa per Liter, beantwoordende aan 110 milligr. permanganaat, welke getallen niet bijzonder hoog zijn en in denzelfden tijd (4 maanden) ook in een kultuur zonder acetaat uit de lucht kunnen worden verkregen.

Ook bij al deze, met gedistilleerd water genomen proeven, was de vrije oppervlakte van de vloeistof ongeveer 80 cM² en moest de lucht een dichten wattenprop passeeren, die de hals van de ERLENMEYER-kolf afsloot. Op de belangrijkheid van den aard van de sluiting der kolven werd reeds vroeger gewezen. Hier zij nog vermeld, dat wij daarover vele opzettelijke proeven hebben genomen, die bewezen, dat een zeer nauwe opening van de kolven, zooals bijv. bij de PASTEUR'sche opgeslepen glashelmen, den groei van *B. oligocarbophilus* buitengewoon verlangzaamt, waardoor jaren verloopen eer de huid zich krachtig heeft ontwikkeld. Dit was ook niet anders te verwachten, want het zeer groote luchtvolume, dat voor de ontwikkeling van de genoemde hoeveelheden bacteriën noodig is, kan door de nauwe opening slechts langzaam in en uit diffundeeren.

6. KOOLZUUR KAN NIET ALS VOEDSEL DIENEN.

Verschillende proeven werden genomen, om vast te stellen, welke de in de lucht voorkomende vluchtige koolstofverbinding zijn kan, die den groei van *B. oligocarbophilus* mogelijk maakt. Dat dit niet het koolzuur, hetzij in vrijen of in gebonden toestand zijn kan, bleek uit de volgende proeven. In gesloten kultuurkolven met de meest gunstige voedingsvloeistoffen, die zoo opgesteld waren, dat daarin kunstmatig van tijd tot tijd een weinig vrij koolzuur, gemengd met lucht, gebracht kon worden, was het niet mogelijk, eenigen groei te verkrijgen. Deze proef, die ons bijzonder belangrijk voorkwam, is zoo dikwijls herhaald en zoo lang onder verschillende voedingscondities en bij verschillende temperaturen voortgezet, dat wij het als uitgemaakt beschouwen, dat vrij koolzuur niet voor de voeding van *B. oligocarbophilus* dienen kan.

Om iets naders te weten te komen over de werking van gebonden koolzuur, werden kulturen aangelegd ten eerste in de volgende vloeistof:

Leidingswater	100
Dikaliumphosphaat	0.01
Kaliumnitraat	0.01
Natriumbicarbonaat	0.01

Het bleek, dat daarop bij kultuur aan de vrije lucht wel een welige groei was te verkrijgen, maar deze was niet krachtiger dan in dezelfde vloeistof, als daaruit het bicarbonaat werd weggelaten.

Werd in deze vloeistof het nitraat door ammoniumsulfaat vervangen, dan was het resultaat volkomen hetzelfde.

Ten tweede werd het bicarbonaat vervangen door het gewone natriumcarbonaat en wel met behoud van de genoemde hoeveelheden der verschillende zouten. Ook hier bleek, dat de werking eer nadeelig dan voordeelig was. Wel is waar was de huidvorming na een paar maanden belangrijk geworden, maar het was onmiddellijk te zien, dat de groei zooveel minder was dan bij kulturen, die overigens onder dezelfde omstandigheden, maar bij afwezigheid van carbonaat waren ontwikkeld, dat de bepaling van het kaliumpermanganaatgetal overbodig scheen. Ook hier bracht de vervanging van het nitraat door een ammoniumzout of door een nitriet geen verandering teweeg.

Als een merkwaardigheid zij nog vermeld, dat juist bij deze proeven de dunne bacteriënhuid in onze ruime, een liter lucht bevattende kolven, zeer hoog tegen den drogen glaswand opklom, hetgeen ook vaak in de met gedistilleerd water gemaakte oplossingen wordt opgemerkt en wellicht op de afwezigheid van opgeloste kalkzouten berust.

Werd het leidingswater door gedistilleerd water vervangen, dan had de toevoeging van natriumcarbonaat evenmin een vermeerdering van den bacteriëngroei tengevolge. Wij vonden bijv. in

Gedistilleerd water	100
K_2HPO_4	0.02
$(NH_4)_2 SO_4$	0.02
Na_2CO_3	0.1
„Mineraaloplossing"	1 druppel

na den tijd van 7 maanden (5 Mei—1 Dec) 155 mgr. permanganaat beantwoordende aan ca. 300 mgr. droog bacteriënmateriaal per Liter, welke opbrengst kleiner is, dan die, welke in andere gevallen onder dezelfde omstandigheden, maar zonder carbonaat werd verkregen, zoodat ook hier de werking van het carbonaat, den langen kultuurtijd in aanmerking genomen, niet voordeelig was. Kleinere hoeveelheden carbonaat dan 0.1 % gaven evenmin een gunstig resultaat.

De uitkomst van dit onderzoek kan dus daarin samengevat worden, dat voor den groei van *B. oligocarbophilus* wel een vluchtige koolstofverbinding uit de atmospheer noodig is, maar dat dit stellig niet het vrije koolzuur kan zijn. En verder, dat ook het gebonden koolzuur niet voor de voeding dienen kan.

7. DE NATUUR DER GEASSIMILEERDE ATMOSPHERISCHE KOOLSTOFVERBINDING.

Als het koolzuur voor den groei en de vermeerdering niet in aan-

merking kan komen, met welke andere atmospherische koolstofbron zou *B. oligocarbophilus* dan wel gevoed kunnen worden?

Het ligt voor de hand, hier te denken aan het in het jaar 1862 door den botanicus HERMANN KARSTEN [1]), en onlangs door Fransche onderzoekers, met name door HENRIET [2]), opnieuw ontdekte koolstofhoudende bestanddeel van de lucht. Wel is waar is de chemische natuur van dit lichaam tot nu toe onbekend [3]) maar het staat toch vast, dat wij hier te doen hebben met een gemakkelijk oxydeerbare verbinding (of verbindingen), want reeds de langdurige aanraking met alkali is voldoende om er koolzuur uit af te splitsen. Verder is het volgens de opgaven van den Franschen onderzoeker waarschijnlijk, dat het lichaam stikstofhoudend is.

Deze laatste omstandigheid geeft aanleiding tot de vraag of deze stikstof, evenals de koolstof, geschikt is, om door onze mikrobe te worden geassimileerd. Eigenlijk is deze vraag reeds in het voorgaande uitvoerig beantwoord en wel in negatieven zin. Evenwel moet hier worden opgemerkt, dat in voedingsvloeistoffen zonder opzettelijk toegevoegde stikstofverbinding bijv. in:

Gedistilleerd water	100
K_2HPO_4	0.02
Mg, S, Mn, Fe	sporen.

Of beter nog:

Leidingswater	100
K_2HPO_4	0.02

zonder eenige verdere toevoeging, een niet onbelangrijken groei van *B. oligocarbophilus* kan plaats hebben, zoodat tenminste sporen van een assimileerbare stikstofverbinding door deze bacterie uit de lucht opgenomen kunnen worden, terwijl voor de mogelijkheid van de assimilatie van de vrije stikstof uit de atmospheer geenerlei aanwijzingen gevonden werden.

Wij wenden ons nu tot een andere vraag, waartoe de assimilatie van de koolstof der lucht aanleiding geeft, n. l.: Hoe groot is de hoeveelheid van het vluchtige lichaam, dat voor de vorming

---

[1]) H. KARSTEN. Zur Kenntniss des Verwesungsprocesses. Poggendorff's Annalen Bd. 191, pag. 343. 1862. Op deze plaats, alsmede op de niet onbelangrijke oudere literatuur over de koolstofverbinding der lucht, werd ik opmerkzaam gemaakt door den Heer G. VAN ITERSON.

[2]) Comptes Rendus T. 135, pag. 89 et 101. 1902.

[3]) HENRIET gelooft, dat het lichaam een monogesubstitueerd formamid met de formule HCO.NHR moet zijn; maar dan is het niet goed in te zien, waarom de koolzuurvorming daaruit zoo gemakkelijk plaats heeft. Veeleer zou het dan te verwachten zijn, dat daaruit met alkaliën een formiaat en geen carbonaat zou ontstaan.

van de in onze kulturen ontwikkelde bacteriënmassa noodig is? Hierbij sluit zich dan nauw de verdere vraag aan: hoeveel van die verbinding bovendien nog door de ademhaling van onze bacterie verbruikt wordt en als vrij koolzuur ontwijkt. Voor de beantwoording van beide vragen moet de totale hoeveelheid gevormd koolzuur worden gemeten, die beantwoordt aan een bepaald gewicht gedroogd bacteriënmateriaal, aangenomen, dat het koolstofgehalte van deze massa bekend is.

Onze proeven met betrekking tot de meting der totale hoeveelheid koolzuur zijn nog niet geëindigd, maar wat het eerste deel der vraag aangaat, geven wij de volgende berekening voor het vaststellen van het luchtvolume, dat noodig is om de koolstof te leveren, die zich in de bacteriënhuiden werkelijk opgehoopt heeft. Wij maken hierbij twee chemische veronderstellingen, die zeker vrijwel met de werkelijkheid in overeenstemming zijn. Ten eerste nemen wij aan, dat de koolstof, die uit de onbekende verbinding door langdurig contact met alkali als koolzuur vrijkomt, quantitatief door onze bacterie gebruikt wordt, en ten tweede, dat de hoofdmassa van de bacteriëncellen, uit een lichaam bestaat, dat de procentische samenstelling der cellulose heeft. [1])

Nemen wij nu het geval, waarbij in een kolf van $^1/_2$ L. inhoud met 100 cc. vloeistof, met een vrij oppervlak van 80 cM², na een maand kultuurtijd 20 mgr. droge bacteriënmassa gevormd werd, die als cellulose berekend 44 % C. bevat, dan vinden wij in de 20 mGr. droge stof 8.8 mGr. koolstof. Volgens Henriet geeft de koolstofverbing der lucht, bij langdurige inwerking van alkali, evenveel koolzuur af, als reeds vrij koolzuur in hetzelfde luchtvolume voorkomt, dus per Liter 0.3 cM³. = 0.6 mGr., waarin 0.163 mGr. koolstof voorkomt. Voor 8.8 mGr. zijn dus 55 Liter lucht noodig. In onze kolven van $^1/_2$ Liter inhoud moeten dus in een maand deze 55 liter lucht door de wattenprop in en uit gediffundeerd zijn om de gevonden hoeveelheid koolstof te kunnen leveren, dat zou dus zijn per uur 76 cM³. Ofschoon dit getal niet als a priori onmogelijk is te beschouwen, schijnt het toch zeer hoog, en het aannemen daarvan wordt bemoeilijkt, wanneer nog een onbekend, doch waarschijnlijk belangrijk, door de ademhaling verbruikt bedrag, daaraan zou moeten worden toegevoegd, wat boven als waarschijnlijk werd aangemerkt. Wij meenen daarom te moeten aannemen, dat de hoeveelheid van

[1]) Neemt men aan, dat de procentische samenstelling van de bacteriëncellen met die der eiwitlichamen overeenkomt, dan moet in plaats van 44% C., 52 à 55% C. in rekening worden gebracht, en in deze verhouding zou dan het gevonden luchtvolume grooter moeten worden genomen.

de in de lucht voorkomende, door *B. oligocarbophilus* assimileerbare koolstofverbinding (of verbindingen) in onze laboratoriumatmospheer veel grooter is, dan die welke door HENRIET op den Parijschen boulevard werd gevonden en dat wij hier te maken hebben met een zeer veranderlijken factor. Ook de omstandigheid, dat wij in onze plantenkas, waarin de lucht in den gewonen zin van het woord veel zuiverder is dan in het laboratorium, tot nu toe geen belangrijken groei van *B. oligocarbophilus* konden verkrijgen, spreekt voor deze opvatting. Maar wij konden daarin de temperatuur niet altijd hoog genoeg houden, zoodat wij onze proeven in deze richting nog niet als afgesloten beschouwen. Bovendien moeten wij opmerken, dat in een leege, in het gebouw afgelegen kamer van het laboratorium, even groote, of slechts weinig kleinere opbrengsten aan uit de lucht vastgelegde koolstof werden verkregen, als in het gewone laboratorium, waar de lucht zeker meer verontreinigd was.

Wij gevoelen daarom, dat verdere proeven met versche buitenlucht, waarmee wij ons bezighouden, noodig zijn, om te beslissen of de „koolstofverbinding" in constante of afwisselende hoeveelheden in de lucht voorkomt. Ook eerst daardoor zal het mogelijk zijn, de verspreiding van deze verbinding vast te stellen, waardoor tegelijk de beteekenis van *B. oligocarbophilus* in de natuur duidelijker zal worden.

Wat deze beteekenis betreft is de vraag belangrijk, of onze mikrobe in staat is, om in gronden, die genoeg mineraalvoedsel (dus N, P, K, Mg, S, Fe, Mn) bevatten, doch arm zijn aan organische stoffen, deze laatste in het donker op te bouwen uit de vluchtige koolstofverbindingen, die in de bodematmospheer voorkomen. En verder, of de koolstofbinding uitsluitend plaats heeft in de drijvende droge huiden, — in den grond dus slechts op de relatief droge oppervlakte der bodemdeeltjes, — of dat ook in de diepte van vloeistoffen groei en koolstofbinding mogelijk zijn. De tot nu toe opgedane ervaringen bij de zelfreiniging der rivieren en bij de biologische waterreiniging in het algemeen, schijnen de laatste hypothese uit te sluiten, en ook onze eigen proeven maken haar minder waarschijnlijk. Het resultaat van de laatste bestaat, naar onze meening, juist in de ontdekking van een mikrobe, welke, tengevolge der „huidvorming", het specifieke vermogen bezit, uit een gas, met name uit de lucht, sporen van de daarin als „verontreiniging" voorkomende koolstofverbindingen, voor voeding en vermenigvuldiging te gebruiken, waardoor de strijd om het bestaan met de overige mikrobenwereld met goed gevolg kan worden gevoerd. De biologische reiniging van de wateren door de vulgaire mikroben zou, volgens deze opvatting, een tegenstuk vinden in de biologische reiniging van de lucht door *Bacillus oligocarbophilus*.

Wiskunde. — De Heer CARDINAAL biedt een mededeeling aan: *„Over de afbeelding van de beweging van veranderlijke stelsels."*

1. In twee mededeelingen [1]) zijn door mij eenige stellingen ontwikkeld, die betrekking hebben op de beweging van veranderlijke stelsels. Ook in dit onderdeel der bewegingsleer kan de in de Wiskunde zoo veelvuldig voorkomende methode der afbeelding worden toegepast. Nevensgaande mededeeling heeft ten doel eenige bijzonderheden hierover te vermelden.

De thans bedoelde afbeelding wordt door R. STURM behandeld [2]). Aan deze behandeling ontleen ik het korte overzicht, dat ter inleiding van het onderwerp vooraf dient te gaan.

2. Bij de aangehaalde beschouwingen speelden twee stralencomplexen een voorname rol, nl. de tetraëdrale complex, gevormd door de snelheidsrichtingen van de punten van het bewegende stelsel, en de stralen van een daarbij behoorend nulstelsel; dit laatste bestaat bij de beweging van een onveranderlijk stelsel uit de normalen der puntbanen en bij een projectief veranderlijk uit stralen, welker constructie een groot deel der beschouwingen in beslag nam. Het doel moet nu zijn een gelijktijdige afbeelding van complex en nulstelsel te verkrijgen; het zal wenschelijk blijken de afbeelding van het nulstelsel vooraan te plaatsen.

3. Zij alzoo gegeven het nulstelsel A gelegen in de ruimte Σ. Volgens de methode van SYLVESTER denke men zich daartoe twee vlakken ξ en ξ' met daarin gelegen projectieve stralenbundels uit de toppen X' en X op de snijlijn $\xi\xi' \equiv x$ gelegen, x is een homologe straal der beide bundels. Stralen van A zijn de transversalen van twee homologe stralen van $(X\xi')$ en $(X'\xi)$.

Men neme nu twee stralennetten in de ruimte Σ_1 uit de toppen X_1 en X'_1 en brenge ze in projectief verband met de velden ξ en ξ', en wel zoodanig dat de vlakkenbundel door de as $X_1X'_1$ homoloog is met de bundels $(X\xi')$ en $(X'\xi)$. Zij nu l een straal van A, die dus twee homologe stralen van $(X\xi')$ en $(X'\xi)$ snijdt; nu komt daarmede in het homologe vlak λ_1 een straal l_1 uit X_1 en een straal l'_1 uit X'_1 overeen; l_1 en l'_1 snijden elkander in een punt L_1. Dit punt is homoloog met den straal l. Alzoo wordt de puntenruimte Σ_1 in projectief verband gebracht met de stralen van het nulstelsel A.

---

[1]) Verslagen en mededeelingen der Kon. Akad. van Wetensch. Afd. Wis- en Natuurk., Dl. X p. 560 en p. 687.

[2]) Die Gebilde ersten und zweiten Grades der Liniengeometrie, I, p. 257.

Gelijk bij elke afbeelding, zoo is ook hier de kennis van haar hoofdkromme onmisbaar. Zij is een kegelsnede X_1^2 gelegen in een vlak ξ_1 en door de punten X_1 en X'_1 gaande. Haar punten zijn homoloog met de stralenbundels van A, die in vlakken liggen door x gaande. Het vlak ξ_1 (hoofdvlak) zelf is homoloog met x.

Met een willekeurigen stralenbundel van A komt een rechte lijn overeen, die X_1^2 snijdt, met een hyperboloïdisch stelsel nulstralen een kegelsnede, die twee punten met X_1^2 gemeen heeft, met een lineaire congruentie tot A behoorende een kwadratisch oppervlak door X_1^2.

4. Zij nu een projectief-veranderlijk bewegend ruimtestelsel gegeven; zij als voren $PQRS$ het coïncidentietetraëder van twee opvolgende standen en het daarbij behoorend nulstelsel A bepaald door PQ en RS als toegevoegde poollijnen en de kegelsnede K^2, die PR en PS in R en S raakt. Volgens de aangegeven methode kan men het nulstelsel in de ruimte Σ_1 afbeelden; voor den tetraëdralen complex der snelheidsrichtingen evenwel behoeft men een andere afbeelding. Deze kan men ook zoodanig kiezen, dat men dezelfde hoofdkromme behoudt; men slaagt hierin wanneer men niet den complex zelven, maar zijne doorsnijding met het nulstelsel A afbeeldt. Hierdoor ontstaat een congruentie (2,2), welke we eerst nader zullen onderzoeken.

5. Zij A een willekeurig punt, a zijn nulvlak; nu is A tevens de top van een kwadratisch kegelvlak, meetkundige plaats der snelheidsrichtingen door A gaande, maar waarvan er slechts een de snelheidsrichting van A zelf is. Dit kegelvlak zal in het algemeen a in twee stralen snijden, die tot de congruentie (2,2) behooren; zoo kan men dus de geheele congruentie construeeren. Hiermede is nu wel de constructie, maar niet het meetkundig karakter der congruentie bepaald; dit kan op de volgende wijze geschieden.

Laat de snelheidsrichting a van een punt A het coïncidentievlak PRS in L snijden; nu snijdt het nulvlak van A dit vlak volgens de poollijn p van L ten opzichte der kegelsnede K^2. De stralen van den complex, die tevens stralen van het toegevoegde nulstelsel zijn, liggen in het nulvlak a van A; hieruit volgt dat deze stralen het vlak PRS snijden in twee samenvallende punten, die tevens polair toegevoegd zijn ten opzichte van K^2. Deze stralen zullen dus K^2 snijden en nu volgt de stelling:

De stralen der congruentie (2,2), die de doorsnijding is van den complex met het nulstelsel, hebben een punt gemeen met de kegelsnede K^2; zij worden dus gevonden als stralen van A, die K^2 snijden.

De daaruit ontstaande congruentie (2,2) behoort alzoo tot die congruentiën, die geen focaal oppervlak bezitten, maar een singuliere of dubbelkromme[1]), meetkundige plaats der eerste reeks brandpunten van de congruentie.

6. Men kan de congruentie in haar geheel construeeren uit punten der kegelsnede K^2; deze punten toch hebben de eigenschap, niet slechts de snijpunten te zijn van twee, maar van een geheelen bundel stralen der congruentie (2,2), gelegen in de nulvlakken bij elk der punten behoorende. Deze nulvlakken omhullen een kwadratisch kegelvlak P^2, welks top P is, en de stralen der congruentie moeten dus raaklijnen aan dit kegelvlak zijn. Hiernit leidt men de volgende constructie af:

Men neme een punt A op K^2, trekke den nulstraal PA, die K^2 ten tweeden male in A' snijdt. Door PA legge men de beide raakvlakken aan P^2, elk dezer raakvlakken bevat een bundel congruentiestralen, de top van den eenen bundel is A, die van den anderen A'.

7. We laten nu eenige oogenblikkelijk zichtbare eigenschappen der congruentie (2,2) volgen.

a. De beide brandpunten van elken straal zijn het snijpunt met K^2 en het raakpunt met P^2. Het punten-focaaloppervlak wordt P^2; het raakvlakken-focaaloppervlak bestaat uit de raakvlakken van K^2.

b. Alle stralen der congruentie (2,2), die tot een stralencongruentie (1,1) van A behooren, snijden twee toegevoegde poollijnen van A, en daar zij tevens K^2 snijden, vormen zij een regelvlak van den vierden graad met een dubbelkegelsnede en twee dubbelrechten.

c. De stralen der congruentie (2,2), die op een hyperboloïde van A liggen, gaan door de snijpunten van deze met K^2, zijn alzoo ten getale van vier.

d. Zij K^2 bestaanbaar en P binnen K^2 gelegen; alle nulstralen door het punt P, nulpunt van vlak PRS, snijden nu K^2; alle stralenbundels zijn alzoo bestaanbaar; ligt P buiten K^2, dan kan men twee raaklijnen uit P aan K^2 trekken, deze raaklijnen zijn de snijlijnen van het kegelvlak P^2 met vlak PRS. De vlakken, die P^2 volgens deze snijlijnen raken, zijn nulvlakken, waarin twee stralenbundels zijn samengevallen; stralen door P, die K^2 niet snijden, geven aanleiding tot imaginaire stralenbundels der congruentie (2,2). Verder volgt uit deze redeneering:

---

[1]) Congruentiën van dit type worden in den Grondslag van het bibliographisch Repertorium der wiskunde gerangschikt onder $N^2 1 e \alpha$ en door R. Sturm in een afzonderlijke afdeeling geplaatst; zie „Liniengeometrie II, p. 323.

Wanneer K^2 bestaanbaar is en alle hoekpunten van het coïncidentietetraëder eveneens bestaanbaar zijn, dan is de congruentie (2,2) samengesteld uit reële en imaginaire stralenbundels, waarbij als overgang twee dubbele zijn; is K^2 bestaanbaar, maar zijn de hoekpunten R en S onbestaanbaar, zoo zijn alle bundels bestaanbaar.

e. De gevallen, waarbij K^2 onbestaanbaar is, of ook wel die, waarbij alle hoekpunten van het coïncidentietetraëder onbestaanbaar zijn, geven geen bestaanbare congruentiën en blijven alzoo buiten verdere beschouwing.

8. We gaan thans over tot de afbeelding der congruentie (2,2), waardoor het beeld verkregen wordt van de verbinding van nulstelsel en tetraëdralen complex.

a. Daar de congruentie ∞ stralenbundels bevat, en deze in Σ_1 afgebeeld worden door rechten, die een punt met X_1^2 gemeen hebben, zoo wordt de geheele congruentie afgebeeld door een regelvlak door X_1^2 gaande. Met een rechte l_1 in Σ_1 komt een hyperboloïdisch nulstralenstelsel in Σ overeen; dit heeft met K^2 vier punten gemeen, bevat dus vier stralen van de congruentie; alzoo is het beeldoppervlak R_1^4 der congruentie (2,2) een regelvlak van den vierden graad.

b. Een willekeurige nulstralenbundel van A bevat twee stralen der congruentie; de daarmede overeenkomstige rechte in Σ_1, welke X_1^2 snijdt, heeft dus nog twee punten met R_1^4 gemeen; X_1^2 is alzoo een dubbelkegelsnede van R_1^4.

c. Met den stralenbundel in Σ uit P als middelpunt en PRS als vlak komt in Σ_1 een rechte p_1 overeen, die X_1^2 snijdt. Elke straal van bundel P/PRS behoort tot twee stralenbundels, wier toppen zijn snijpunten met K^2 zijn, in alle punten van p_1 komen dus twee beschrijvende rechten van R_1^4 samen; hieruit volgt, dat R_1^4 een regelvlak is, dat tot dubbelkromme een kegelsnede met een haar snijdende rechte heeft; hiermede is het type van R_1^4 vastgesteld.

9. Een nauwkeuriger kennis van de gedaante van R_1^4 verkrijgt men, wanneer men de klempunten op de dubbelkromme opspoort; deze kunnen twee in getal op p_1 en eveneens twee op X_1^2 zijn. Die van p_1 hangen af van den stand van P ten opzichte van K^2.

a. Zij P buiten K^2 gelegen. Wanneer een straal door P de kegelsnede K^2 in twee punten snijdt, ontstaan er twee stralenbundels der congruentie; hiermede komen twee bestaanbare beschrijvende rechten van R_1^4 overeen, in een punt van p_1 samenkomende. Voor de raaklijnen uit P aan K^2 vallen deze twee beschrijvende rechten samen en het punt van R_1^4, waaruit zij getrokken worden, is dus een klempunt;

er zijn dus voor dezen stand twee bestaanbare klempunten op p_1; hieruit volgt:

Als P buiten K^2 ligt, bezit p_1 een gedeelte, dat als dubbellijn optreedt en een gedeelte, dat geïsoleerd is; twee klempunten scheiden deze twee deelen.

b. Zij P binnen K^2 gelegen. Alle nulstralen door P snijden K^2; er zijn geen raaklijnen aan K^2, dus ook geen klempunten op p_1. De dubbellijn p_1 is alzoo over haar geheele lengte werkelijk dubbellijn.

Behalve de klempunten op p_1 bezit R_1^4 ook klempunten op X_1^2. Om deze op te sporen, houde men eerst in het oog, dat de punten op X_1^2 de beelden zijn van de nulstralenbundels, welker toppen op $XX' \equiv x$ gelegen zijn, en die zich dus bevinden in vlakken door x. Zij nu γ een vlak door x gelegd en C zijn nulpunt; de stralenbundel $(C\,\gamma)$ bezit twee stralen, die K^2 snijden, t. w. de beide verbindingsstralen van C met de snijpunten B en B' van γ en K^2. Deze twee stralen hebben tot beeld in Σ_1 een enkel punt B_1 van X_1^2. Nu behoort CB nog tot een anderen nulstralenbundel, t. w. tot den bundel, welks top B en welks vlak het vlak $CBP \equiv \beta$ is. Deze laatste bundel behoort tot de congruentie (2,2) en heeft alzoo tot beeld een rechte door B_1 en op R_1^4 gelegen. Op overeenkomstige wijze blijkt, dat ook een tweede rechte van R_1^4 door B_1 gaat en wel die, welke het beeld is van den stralenbundel $(B'\beta')$ gelegen in vlak $CB'P$. Nu kunnen zich weder twee hoofdgevallen voordoen.

a. x snijdt het vlak PRS in een punt T buiten K^2. De stralenbundel T in dit vlak gelegen, bezit stralen, die K^2 in twee punten snijden, die K^2 raken, of wel die twee imaginaire punten met K^2 gemeen hebben. In dit geval zijn er gedeelten van X_1^2 waaruit twee beschrijvende rechten van R_1^4 gaan, die dus als punten eener dubbelkromme te beschouwen zijn en gedeelten die geïsoleerd zijn; den overgang vormen de beide klempunten, waaruit twee samenvallende beschrijvende rechten gaan; en deze laatste zijn de beelden der beide stralenbundels, die hun toppen hebben op de raaklijnen uit T aan K^2 getrokken.

b. Het bovengenoemde snijpunt T ligt binnen X_1^2. Alle stralen door T snijden K^2; uit elk punt van X_1^2 gaan twee beschrijvende rechten, alzoo is de geheele kegelsnede X_1^2 dubbelkromme.

10. Onder de bijzondere doorsneden van R_1^4 komen nog in aanmerking de kegelsneden-doorsneden. Deze kegelsneden hebben twee punten met X_1^2 gemeen, daarmede moeten dus in Σ overeenkomen hyperboloïdische stelsels nulstralen (3) van A; deze kunnen nu op de navolgende wijze geconstrueerd worden:

Men neme weder een punt A op K^2, bepale zijn nulvlak a, benevens het tweede snijpunt A' van a met K^2 en het nulvlak a' van A'. Trekt men nu in a' door A een bundel stralen (welke dus geen nulstralen zijn) en eveneens door A' in a, dan bestaan de bundels (A, a'), (A', a) uit toegevoegde poolstralen van A; zij worden door de nulstralen in projectief verband gebracht. Elk paar toegevoegde poolstralen doet nu in verband met Λ_1^2 een hyperboloïdisch nulstralenstelsel ontstaan. Deze beide bundels doen ze tevens alle ontstaan, zoodat hun aantal ∞ is.

11. Eindelijk zijn er eenige bijzondere gevallen op te merken.

a. De snijlijn x snijdt het vlak PRS in een punt der raaklijn PR. De nulstralenbundel in het vlak $XX'PR$ heeft tot top dit snijpunt; met dezen bundel komt een klempunt op Λ_1^2 overeen, maar deze stralenbundel heeft tevens een straal gemeen met den bundel in het nulvlak van het punt R, het gevondene klempunt is dus gelijktijdig een punt van p_1; hieruit volgt dat in het snijpunt van Λ_1^2 en p_1 twee klempunten zich vereenigd hebben en dus uit dit punt slechts een enkele beschrijvende rechte van R_1^4 te trekken is.

b. Toepassing op de beweging van een onveranderlijk stelsel. In dit geval is K^2 imaginair (de imaginaire cirkel in het oneindig ver verwijderde vlak) de congruentie (2,2) bestaat dus geheel en al uit imaginaire stralen. De stralenbundel P/PRS blijft evenwel reëel; alzoo wordt de afbeelding in Σ_1 een imaginair regelvlak R_1^4 met reëele dubbelkromme, bestaande uit een rechte en een haar snijdende kegelsnede. Men kan dezelfde opmerking maken bij andere gevallen, waarbij K^2 imaginair wordt.

c. Nog ontstaat een bijzonder geval, wanneer de straal $XX' \equiv x$ zoo gekozen wordt, dat hij de kegelsnede K_1^2 snijdt; daarmede verandert het karakter der congruentie niet, maar wel hare afbeelding. Wanneer men nu een stralenbundel in een door x gebracht vlak beschouwt, dan blijkt het, dat steeds een van de beide naar K^2 gaande congruentiestralen met x zal samenvallen. Van de beide stralen, die in Σ_1 de dubbelrechte p_1 snijden valt er nu slechts een langs het oppervlak R_1^4, de andere gaat over in een straal in ξ_1 gelegen; hieruit volgt:

Wanneer de nulstraal x de kegelsnede K^2 snijdt, scheidt zich het vlak ξ_1 af van het regelvlak R_1^4, dat dus in een cubisch regelvlak R_1^3 overgaat met p_1 als dubbelrechte, dit geeft dus een eenvoudiger afbeelding van de congruentie (2,2).

Physiologie. — De Heer WINKLER biedt eene mededeeling aan van den Heer J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: *„Een nieuwe prikkelingswet."* (4de mededeeling).

In een drietal korte mededeelingen getiteld „Een nieuwe prikkelingswet" I, II en III, heb ik getracht aan te toonen dat een effect op een bepaalde wijze aangroeide, wanneer de prikkel vermeerderd werd. Het bestaande verband werd uitgedrukt door de formule

$$E = A\,(1 - \varepsilon^{-B(R-c)}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Bij de afleiding van deze formule werd aangenomen dat de omzetting van chemisch materiaal één bepaald effect ten gevolge had. In het algemeen zal een dergelijke omzetting echter meerdere gevolgen hebben die te samen het totaal effect uitmaken; b.v. een mechanisch, een thermisch, een chemisch, een electrisch effect zullen gelijktijdig bij enkele protoplasmaverrichtingen voor den dag kunnen komen. De vraag doet zich nu voor: Zal de bovenstaande uitdrukking toepasselijk zijn op de onderdeelen van een effect, of op het totaaleffect? Om deze vraag te beantwoorden moeten wij nog eens terugkeeren tot de afleiding der formule. Wij hadden daarbij opgesteld de differentiaalvergelijking:

$$-dE = BE\,dR \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waarmede wij uitdrukken wilden, dat bij een oneindig kleine vermeerdering van den prikkel ook een oneindig klein deel van het beschikbare materiaal werd omgezet en tevens hoe groot deze omzetting was. De hoeveelheid $-dE$ representeert dan de toename van het effect. Bestaat het effect nu uit meerdere onderdeelen dan zal voor een bepaald onderdeel daarvan, b.v. het $\frac{1}{n}$ gedeelte, dezelfde gelijkheid moeten gelden, en wij zullen dus voor een *gedeeltelijk* effect moeten hebben

$$-\frac{1}{n}\,dE = BE\,dR \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

waarin $n > 1$ is.

Deze formule leidt tot de uitdrukking:

$$E = a\{1 - \varepsilon^{-nB(R-c)}\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

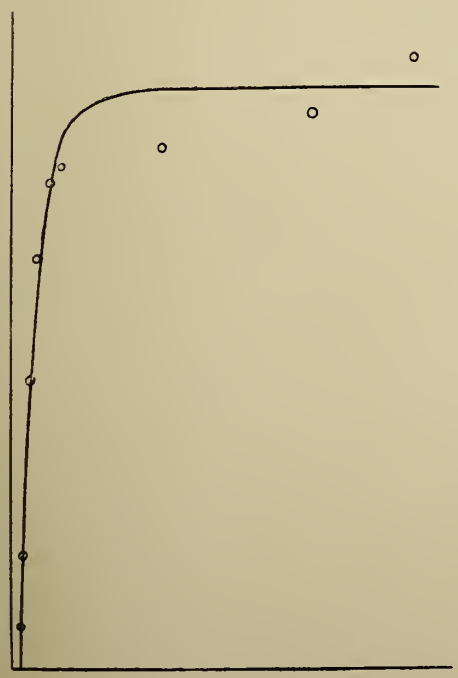
waarin a een andere konstante zal zijn dan A en waarin n steeds grooter dan 1 is, terwijl de formule (1) voor een totaal effect geldt.

Deze formule voor een gedeeltelijk effect, is volkomen identisch met die welke voor een totaal effect opgesteld is. Wat echter belang inboezemt is het feit dat de exponentieele constante voor een gedeeltelijk effect grooter moet zijn dan voor een algeheel effect.

Bij de spier staan wij voor een feit gelijk aan dat hetwelk wij hierboven beschouwden. Hier komt het inderdaad voor dat elke contractie een mechanisch effect oplevert, terwijl tevens een electrisch effect bestaat. De warmteontwikkeling kan in den regel als totaal effect worden aangenomen althans bij de isotonische en isometrische contractiën, waarbij toch steeds het mechanisch effect later geheel als spierwarmte wordt teruggevonden. Bij de uitgesneden kikvorsch spier wordt ten slotte ook het electrisch effect vermoedelijk als warmte verzameld, zoodat geen bezwaar bestaat de warmte als het totaal effect te beschouwen. Wij mogen dus vermoeden dat onze beschouwing, in den aanvang van deze mededeeling, van toepassing voor het warmte-effect bij de spiercontracties zal zijn.

Ik heb dus onderzocht of de getallen die door verschillende onderzoekers voor de warmte-effecten gegeven worden aan onze wet beantwoorden.

Zoo vind ik bij DANILEWSKY[1]) eenige getalreeksen waaruit de volgende tabellen berekend werden.



TABEL I.

DANILEWSKY, l. c. pag. 184.
Isometrische contractie. Aanvangsbelasting 40 Gram. fig. 1.
$A = 23$ $B = 0.03$ $C = 18$.

R	E_w ber.	E_w waarg.
20	1.54	1.7
30	6.97	4.5
40	11.09	11.4
50	14.18	16.2
80	19 38	19.2
100	21.00	19.8
300	22.98	20.5
600	23.	22.
800	23.	24.2

[1]) B. DANILEWSKY. Ergebnisse weiterer thermodynamischer Untersuchungen der Muskeln. V. e. A. FICK. Myothermische Untersuchungen 1889.

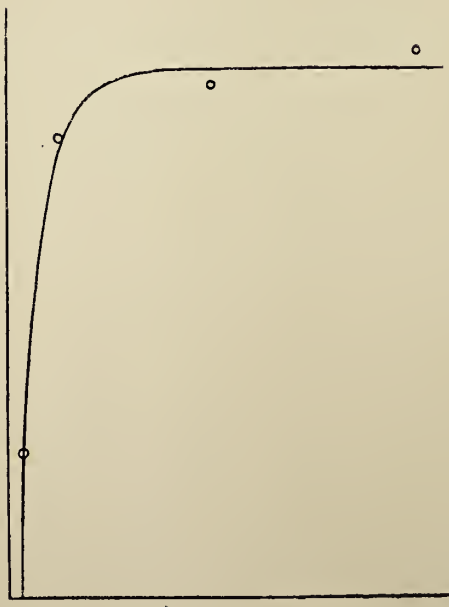
In deze tabel evenals in de volgende beteekent R de prikkelgrootte; E_w waarg. het waargenomen warmte-effect; E_w ber. het warmte-effect, berekend met de boven aangegeven constanten.

TABEL II.

Id. Aanvangsbelasting 80 Gr. fig. 2.

$A = 24.2$ $B = 0.0324$ $C = 20.$

R	E_w ber.	E_w waarg.
30	6.7	6
50	15.3	18
100	22.4	21.7
300	24.2	24.8



TABEL III.

Id. Aanvangsbelasting 300 Gr. fig. 3.

A=20.8 B=00217 C=16.4.

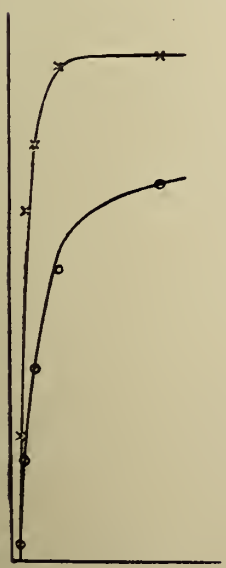
R	E_w ber.	E_w waarg.
30	5.3	5.5
100	17.4	18
400	20.7	20
800	20.8	21.5

Van de drie nu volgende tabellen, die veel grooter belang hebben, is de eerste weder aan de getallen van DANILEWSKY l.c. ontleend,

terwijl de waarnemingen in de 5de en 6de tabel aan NAWALICHIN [1]) ontnomen zijn: de school van HEIDENHAIN en die FICK zijn dus beide gerepresenteerd.

Het grootere belang der nu volgende reeksen is voornamelijk gelegen in het feit dat zij gediend hebben ter bepaling zoowel van den mechanischen arbeid als van het warmte-effect bij prikkels van toenemende intensiteit. In de reeks van DANILEWSKY werd een dubbeldyspierpraeparaat volgens FICK gebruikt, terwijl NAWALICHIN een enkelvoudige gastrocnemius gebruikt heeft. Het spierpraeparaat maakte isotonische contractiën en te gelijkertijd werd het bij elke contractie optredende warmte-effect gemeten. Daar in onze eerste verhandeling met voldoende zekerheid is bewezen dat voor isotonische contracties onze formule mocht gebruikt worden, kan deze ons nu als controlemiddel dienst doen (z. l.)

In de reeksen wordt in de eerste kolom onder R weder de prikkelgrootte aangegeven. De 2de kolom bevat de berekende hefhoogte, de 3de kolom de waargenomen hefhoogte; de 4de kolom het berekende, de 5de kolom het waargenomen warmte-effect. De constanten A_w, B_w en C_w gelden voor het warmte-effect, terwijl voor de hefhoogten de constanten A_h, B_h, C_h gelden.



TABEL IV.

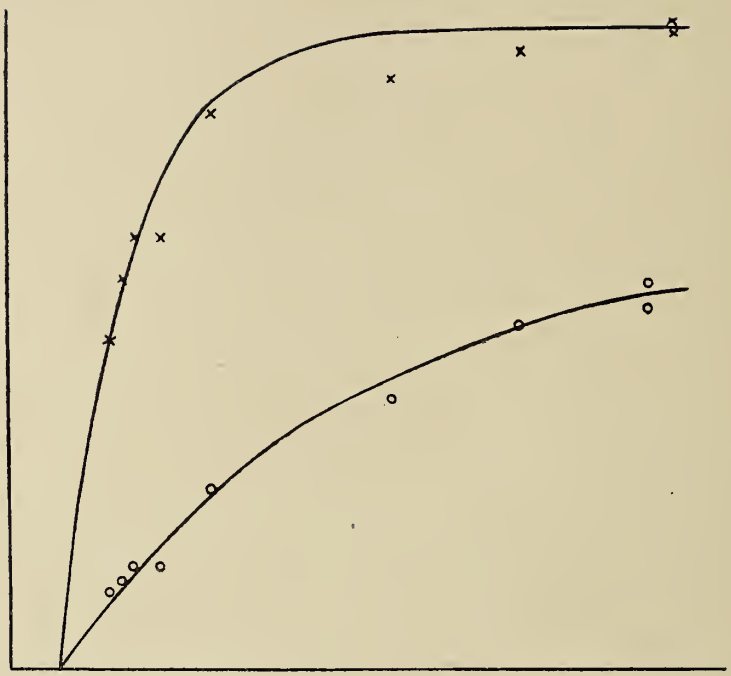
DANILEWSKY l. c. Belasting 60 Gr. fig. 4.

$A_h = 40$ $B_h = 0.05$ $C_h = 14.4$

$A_w = 14.55$ $B_w = 0.02$ $C_w = 14.4$

R	E_h ber.	E_h waarg.	E_w ber.	E_w waarg.
20	9.77	9.8	1.54	0.7
30	21.66	27.7	3.90	4
50	33.25	33	7.41	7.7
100	39 45	39.1	11.92	11.1
300	40.00	40	14.50	14.5

[1]) NAWALICHIN, Myothermische Untersuchungen. Pfluger's Archiv, Bd. 14, p. 297.



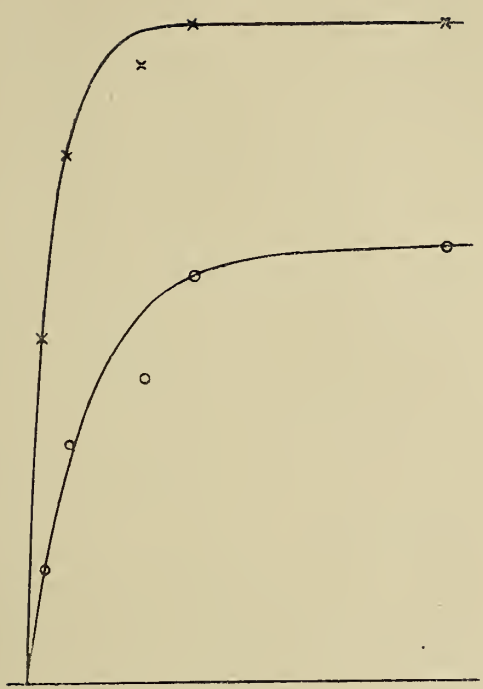
TABEL V.

NAWALICHIN l. c. pag. 297. Belasting 30 Gr. fig. 5.

$A_h = 6.25$ $B_h = 0.0036$ $C_h = 205$

$A_w = 17.$ $B_w = 0.00085$ $C_w = 205$

R	E_h ber.	E_h waarg.	E_w ber.	E_w waarg.
400	3.17	3 2	2.60	3
450	3.66	3.8	3.20	3.5
500	4 08	4.2	3.78	4
600	4 74	4.2	4.81	4
800	5.52	5.4	6.75	7
1500	6.18	5.7	11.34	10.5
2000	6.23	6	13.30	13.5
2500	6.25	6.2	14.60	15
2500	6.25	6.3	14.60	14



TABEL VI.

Id. Belasting 90 Gr. fig. 6.

$A_h = 6.5$ $B_h = 0.0185$ $C_h = 660$

$A_w = 17.15$ $B_w = 0.008$ $C_w = 660$

R	E_h ber.	E_h waarg.	E_w ber.	E_w waarg.
700	3.40	3 5	4.70	4.5
750	5.27	5.3	8.80	9.5
900	6.42	6.1	14.61	12
1000	6.50	6 5	16.00	16
1500	6.50	6.5	17.10	17

Wanneer wij overwegen dat de nauwkeurigheid waarmede de warmte-effecten bepaald werden betrekkelijk gering is, zooals gemakkelijk blijkt uit een nauwkeurige studie van de reeks V, alsmede van vele der in originali na te lezen onderzoekreeksen, dan kunnen wij over het resultaat der berekening uiterst voldaan zijn. Hoewel in al deze reeksen slechts een eerste benadering verricht is, blijven

de fouten geheel binnen de grenzen der waarnemingsfouten. En zelfs dan is het mogelijk om in enkele gevallen een correctie aan te brengen. Zoo blijkt bij beschouwing van de reeks VI, dat de getallen beantwoordende aan de prikkelwaarde 900 bij berekening een weinig te groot zijn — zoowel voor de hefhoogte als voor de warmteproductie. Berekenen wij nu uit de hefhoogte-waarneming 6.1 hoe groot de prikkel is die daaraan beantwoordt, dan vinden wij 810 in plaats van 900. Gebruiken wij nu dit getal 810 om daaruit de warmteproductie te berekenen, dan vinden wij 12, dus geheel in overeenstemming met de waarneming. De veronderstelling dat 900 een drukfout of schrijffout of althans een vergissing is, en dat 800 bedoeld is, is dus werkelijk niet gewaagd.

Voor de grootheid $n = \frac{B_h}{B_w}$ vinden wij in de reeksen IV, V en VI de waarden 2.5, 4.23 en 2.31.

Uit de medegedeelde reeksen mogen wij in de eerste plaats afleiden, dat de warmteproductie als totaal effect beschouwd inderdaad toeneemt bij toenemende prikkelgrootte op de wijze als door de opgestelde formule wordt aangegeven.

Wij vinden in de drie laatste reeksen voor B_w, de vermeerdering constante van het warmte-effect en B_h, die voor de hefhoogte, inderdaad de eigenaardigheid, dat B_w steeds kleiner is dan de bijbehoorende B_h, een feit dat wij uit onze afleiding voorspeld hebben. Hoewel ook daardoor natuurlijk onze afleiding nog niet bewezen mag worden geacht, is dit feit toch een krachtige steun om de door mij voorgestelde afleiding als een nuttige en bruikbare werkhypothese op te vatten.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt namens den Heer J. J. VAN LAAR een mededeeling aan: *„Over het verloop der smeltlijnen van vaste legeeringen of amalgamen.*

I. In de onderzoekingen van VAN HETEREN [1]) over Tinamalgamen komt een smeltlijn voor, [2]) zooals die tot nog toe niet over een zoo uitgebreid verloop (van 0 tot nagenoeg 100 at. % kwik) is bestudeerd. Dit komt wel hoofdzakelijk daar vandaan, dat de smelttemperaturen der beide metalen zoover uiteenliggen: bij tin 231°.6 C, bij kwik —38°.6 C. Daardoor treft de smeltlijn van het tin die van het

[1]) Akad. Proefschr. 1902. (zie ook Verslag Akad. Verg. 29 Nov. 1902. p. 420).

[2]) l. c. bl. 18.

kwik praktisch bij 100 at. % kwik, zoodat de smeltlijn van het kwik zelfs niet eens waargenomen is. Voor de eerste keer zien wij dus een smeltlijn in zijn volle verloop, en het is de vraag of theoretisch het door VAN HETEREN gevonden beloop kan worden voorspeld.

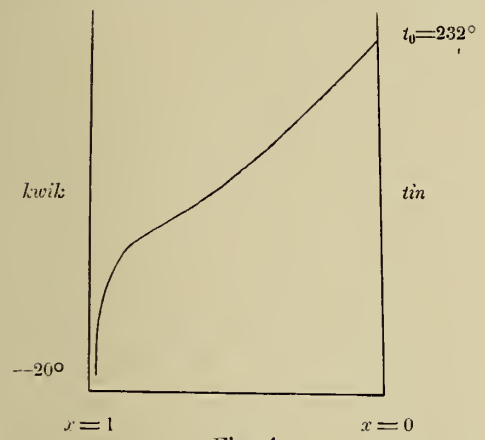


Fig. 1.

Het antwoord daarop moet bevestigend luiden. Nemen wij om te beginnen de meest eenvoudige onderstelling aan aangaande de moleculaire potentialen μ van het tin als vaste stof en μ_1 van het tin in het vloeibaar amalgaam, nl. dat

$$\left.\begin{aligned}\mu &= e - c\,T\\ \mu_1 &= e_1 - c_1\,T + RT\,log\,(1-x)\end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

zou zijn. Daarbij is dan de onderstelling gemaakt, vooreerst dat het uit het amalgaam uitkristallizeerende tin geen mengkristallen zijn, maar zuiver tin — onderstelling, die door de proeven gebleken is nagenoeg juist te wezen — en in de tweede plaats, dat noch de energie-grootheden e, noch de grootheden c functies van T of x zijn. Later zullen wij deze laatste vereenvoudigende onderstelling laten vallen, en aantoonen, dat een nauwkeuriger berekening der functiën μ en μ_1 het verloop der smeltlijnen wel *kwantitatief*, maar niet *kwalitatief* verandert. Het is ons er nl. om te doen reeds dadelijk aan te toonen, dat het geheele kwalitatieve verloop, als in de figuur is voorgesteld, reeds volgt uit de vergelijkingen (1) in verband met den *gang der logarithmische functie van* $1-x$. Door gelijkstelling der beide potentialen verkrijgt men nl.:

$$(e_1 - e) - (c_1 - c)\,T = -\,RT\,log\,(1-x),$$

of $c_1 - c = \gamma$ stellende, en de grootheid $c_1 - c = \gamma$:

$$q - \gamma T = -\,RT\,log\,(1-x),$$

waarnit volgt:

$$T = \frac{q}{\gamma - R\,log\,(1-x)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Dit is dan de allereenvoudigste gedaante der smeltlijn.

Voeren wij de smelttemperatuur van het zuiver tin T_0 in. x is dan $= 0$, en wij verkrijgen

$$T_0 = \frac{q}{\gamma},$$

zoodat wij ook mogen schrijven:

$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{RT_0}{q} log\,(1-x)} = \frac{T_0}{1 - O\,log\,(1-x)}, \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

wanneer wij $\frac{RT_0}{q}$ bij verkorting $= O$ stellen.

Men ziet onmiddellijk in, dat bij ontwikkeling der logarithmische functie de formule voor zeer geringe waarden van x overgaat in

$$T = \frac{T_0}{1 + \frac{RT_0}{q} x},$$

d.w.z. in

$$T_0 - T = \frac{RTT_0}{q} x,$$

de gewone VAN 'T HOFF'sche formule voor uiterst verdunde oplossingen. Zijn evenwel de oplossingen niet meer uiterst verdund, dan is het niet langer geoorloofd van de reeksontwikkeling van $log\,(1-x)$ zich met een of twee termen te vergenoegen, maar moet men $log\,(1-x)$ laten staan.

Ik zal nu laten zien, dat inderdaad de benaderde betrekking

$$T = \frac{T_0}{1 - O\,log\,(1-x)}$$

het gevonden verloop kwalitatief reeds aangeeft. Voor $\frac{dT}{dx}$ vinden wij:

$$\frac{dT}{dx} = - \frac{T_0}{(1 - O\,log\,(1-x))^2} \cdot \frac{O}{1-x}.$$

Terwijl T zelf voor $x = 0$ in T_0 overgaat en voor $x = 1$ in $T = 0$, hetgeen reeds overeenstemt met het geteekende gestadig dalende verloop, blijkt uit $\frac{dT}{dx}$, dat deze grootheid voor $x = 0$ wordt:

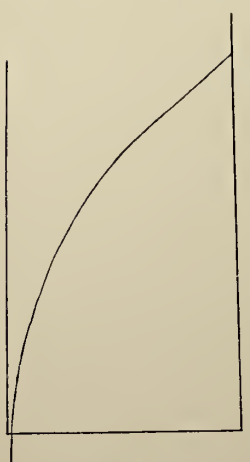


Fig. 2.

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = - T_0 O = - \frac{RT_0^2}{q},$$

de grenswaarde van VAN 'T HOFF, terwijl zij voor $x = 1$ overgaat in $- \infty$. Er kan nu nog gevraagd worden of er een buigpunt zal zijn of niet. In het door VAN HETEREN onderzochte geval treedt duidelijk een buigpunt op bij $x = 0.8$ ongeveer, maar het zou ook mogelijk zijn, dat het verloop was als in de volgende figuur, dus zonder buigpunt. Bepalen wij daartoe $\frac{d^2T}{dx^2}$.

$$\frac{d^2T}{dx^2} = \frac{2\,T_0}{(1-\theta\,log\,(1-x))^3}\,\frac{\theta^2}{(1-x)^2} - \frac{T_0}{N^2}\,\frac{\theta}{(1-x)^2} = \frac{T_0}{N^2}\,\frac{\theta}{(1-x)^2}\left[\frac{2\theta}{N} - 1\right].$$

Blijkbaar wordt dus $\frac{d^2T}{dx^2} = 0$, wanneer $2\theta = N$ is, d.w.z.

$$1-\theta\,log\,(1-x) = 2\theta$$

$$-\,log\,(1-x) = 2 - \frac{1}{\theta}\,.$$

Daar $\theta = \frac{RT_0}{q}$ positief zal zijn, zoo zien wij, dat het buigpunt alleen op kan treden als θ tusschen $^1/_2$ en ∞ inligt. Voor $\theta = {}^1/_2$ vindt men $x = 0$, voor $\theta = \infty$ daarentegen $x = 0.865$. Een buigpunt verder dan $x = 0.865$ kan alleen optreden bij negatieve waarden van θ ($\theta = -\infty$ tot $\theta = 0$, waarbij $x = 0.865$ tot $x = 1$). Maar er is *geen* buigpunt, als $\theta < {}^1/_2$ is, d.w.z. wanneer

$$q > 2\,R\,T_0,$$

of in Gr. kal.

$$q > 4\,T_0$$

is. In ons geval dus, waar $T_0 = 505$ is, wanneer $q > 2000$ Gr. kal. mocht wezen.

Echter zal deze laatste conclusie gewijzigd worden, wanneer wij aan de benaderde formule (3) de noodige correctie aanbrengen. *Maar het feit van het mogelijk optreden van een buigpunt* kan reeds geheel door de eenvoudige formule (3) worden verklaard, en wel door het beloop der functie $log\,(1-x)$.

II. Wij gaan er nu toe over een strengere betrekking dan (3) op te schrijven.

Wanneer men een toestandsvergelijking van den vorm der VAN DER WAALS'sche aanneemt, zoo wordt de waarde van μ_1 (de moleculaire-potentiaal van den component n_1) als volgt:

$$\mu_1 = -\,k_1\,T\,(log\,T-1) - R\,T\left(log\,\frac{V-b}{\Sigma n_1} - 1\right) + \left((e_1)_0 - T\,(\eta_1)_0\right) +$$

$$+\,\frac{\Sigma n_1 . RT}{V-b}\,b_1 - \frac{2}{V}(n_1\,a_{11} + n_2\,a_{12} + \ldots) + R\,T\,log\,\frac{n_1}{\Sigma n_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Voor b werd dan gezet

$$b = n_1\,b_1 + n_2\,b_2 + \ldots,$$

terwijl voor a de kwadratische betrekking

$$a = n_1^{\,2}\,a_{11} + 2\,n_1\,n_2\,a_{12} + \ldots$$

werd aangenomen.

Nu is in de eerste plaats de aangenomen toestandsvergelijking

$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = \Sigma n_1 . R T$ voor vloeistoffen niet geheel exact, maar in de tweede plaats moet niet vergeten worden, dat de grootheid V in de bovenstaande uitdrukking voor μ_1 nog een functie van T, n_1, n_2, etc. zal zijn, zoodat bv. de uitdrukking $\frac{n_1 a_{11} + n_2 a_{12}}{V} = \frac{(1-x)a_{11} + x a_{12}}{V}$ ten opzichte van x niet van de orde x, maar van de orde x^2 zal worden. Gaan wij daarom liever uit van een meer algemeen gehouden uitdrukking voor Z, de totale potentiaal, nl. (in ons geval hebben we slechts met twee enkelvoudige componenten n_1 en n_2 te doen)

$$Z = n_1 (\mu_1)_0 + n_2 (\mu_2)_0 + \frac{n_1^2 \mu_{11} + 2 n_1 n_2 \mu_{12} + n_2^2 \mu_{22}}{n_1 + n_2} +$$

$$+ RT\left(n_1 \log \frac{n_1}{n_1+n_2} + n_2 \log \frac{n_2}{n_1+n_2}\right).$$

Wij vinden dan:

$$\mu_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1} = (\mu_1)_0 - \frac{1}{(n_1+n_2)^2}(n_1^2 \mu_{11} + 2 n_1 n_2 \mu_{12} + n_2^2 \mu_{22}) +$$

$$+ \frac{2}{n_1+n_2}(n_1 \mu_{11} + n_2 \mu_{12}) + RT \log \frac{n_1}{n_1+n_2}.$$

Met $n_1 + n_2 = 1$, $n_1 = 1-x$, $n_2 = x$ verkrijgen wij:

$$\mu_1 = (\mu_1)_0 - [(1-x)^2 \mu_{11} + 2x(1-x)\mu_{12} + x^2 \mu_{22}] + 2[(1-x)\mu_{11} + x\mu_{12}] + RT \log(1-x),$$

of na herleiding:

$$\mu_1 = [(\mu_1)_0 + \mu_{11}] - x^2 (\mu_{11} - 2\mu_{12} + \mu_{22}) + RT \log (1-x).$$

De verschillende functiën μ zijn nu nog functiën van T. In analogie met (4) kunnen wij nu verder schrijven:

$$\mu_1 = e_1 - c_1 T - a_1 x^2 + RT \log (1-x).$$

De term met $k_1 T(\log T - 1)$ is niet in aanmerking genomen, omdat deze wegens de gelijkheid der grootheden k_1 in de vloeibare en in de vaste phase toch weg valt. Verder zijn $\frac{V-b}{\Sigma n_1}$ en $\mu_{11} - 2\mu_{12} + \mu_{22} = a$ niet meer van T afhankelijk ondersteld.

Nemen wij nu nog ter verkrijging van betere aansluiting eenige hoogere machten van x op (de functie Z zal toch zeker niet absoluut nauwkeurig een kwadratische functie van n_1, n_2, etc. zijn: de oplossing van V uit de toestandsvergelijking geschiedt alleen reeds minstens door een vergelijking van den derden graad), dan krijgen wij dus ten slotte:

(vaste tin) $\mu = e - cT$

(tin in vloeib. amalg.) $\mu_1 = e_1 - c_1 T - (a_1 x^2 + \beta_1 x^3 + \gamma_1 x^4) + RT \log(1-x)$ (5)

Door gelijkstelling vindt men dan evenals in § 1:

$$q_0 - \gamma T = (\alpha_1 x^2 + \beta_1 x^3 + \gamma_1 x^4) - RT \log (1-x),$$

of

$$T = \frac{q_0 - (\alpha_1 x^2 + \beta_1 x^3 + \gamma_1 x^4)}{\gamma - R \log (1-x)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

De smeltwarmte van het vaste tin in het amalgaam is nu blijkbaar:

$$\underline{q = q_0 - (\alpha_1 x^2 + \beta_1 x^3 + \gamma_1 x^4)}. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Voor $x = 0$ gaat (6) over in

$$T_0 = \frac{q_0}{\gamma},$$

en wij kunnen dus weer schrijven:

$$T = T_0 \frac{1 - \dfrac{\alpha_1 x^2 + \beta_1 x^3 + \gamma_1 x^4}{q_0}}{1 - \dfrac{RT_0}{q_0} \log (1-x)},$$

of met $\dfrac{\alpha_1}{q_0} = \alpha$, $\dfrac{\beta_1}{q_0} = \beta$, $\dfrac{\gamma_1}{q_0} = \gamma$:

$$\underline{T = T_0 \frac{1 - (\alpha x^2 + \beta x^3 + \gamma x^4)}{1 - \Theta \log (1-x)}}, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

en dit is dan de meer nauwkeurige formule, die in de plaats van de eenvoudige betrekking (3) is gekomen.

III. Wij zullen thans laten zien, dat de gevonden formule de door VAN HETEREN gevonden waarden van T *kwantitatief* voldoende weergeeft.

Daar $-\left(\dfrac{dT}{dx}\right)_0 = T_0 \Theta$, zoo kan men Θ met groote nauwkeurigheid uit het aanvankelijk beloop der smeltlijn bepalen. Uit de op blz. 16 van het proefschrift gevonden waarden van T voor $x = 0$ at. % kwik (zuiver tin), $x = 0{,}1005$, $x = 0{,}1716$ en $x = 0{,}2338$ vindt men gemiddeld $-\dfrac{dT}{dx} = 200$. Uit de bepalingen van HEYCOCK en NEVILLE tusschen $x = 0$ en $x = 0{,}1$ volgt eveneens $-\dfrac{dT}{dx} = 200$. Voor Θ mogen wij dus nemen ($T_0 = 505$):

$$\Theta = \frac{200}{505} = \underline{0{,}4}.$$

De waarden van α, β en γ berekende ik als volgt:

$$\underline{\alpha = -0{,}325} \quad ; \quad \underline{\beta = 1{,}11} \quad ; \quad \underline{\gamma = -1{,}33}.$$

De formule (8) wordt dus:

$$T = T_0 \frac{1+(0{,}325x^2-1{,}11x^3+1{,}33x^4)}{1-0{,}4\,log(1-x)},$$

en hiermede vinden wij de volgende waarden van T.

x	x^2	x^3	x^4	$-log(1-x)$	Teller	Noemer	$T-273$ berek.	$T-273$ gev.	Δ
0,1005	$0{,}0101^0$	$0{,}0010^{15}$	$0{,}0001^{02}$	0,1059	1,0023	1,0424	212,4	211,6	0,8
0,1716	$0{,}0294^5$	$0{,}0050^{53}$	$0{,}0008^{673}$	0,1883	1,0051	1,0753	198,9	198,6	0,3
0,2338	$0{,}0546^6$	$0{,}0127^8$	$0{,}0029^{88}$	0,2663	1,0076	1,1065	186,7	183,7?	3,0?
0,2969	$0{,}0881^5$	$0{,}0261^7$	$0{,}0077^{7n}$	0,3523	1,0099	1,1409	173,8	173,0	0,8
0,3856	0,1487	$0{,}0573^3$	$0{,}0221^1$	0,4872	1,0141	1,1949	155,4	155,2	0,2
0,5001	0,2501	0,1251	$0{,}0625^5$	0,6933	1,0256	1,2773	132,3	133,4	—1,1
0,5973	0,3568	0,2131	0,1273	0,9095	1,0488	1,3638	115,2	115,2	0,0
0,6467	0,4182	0,2705	0,1749	1,0404	1,0682	1,4161	107,7	107,4	0,3
0,6754	0,4562	0,3081	0,2081	1,1252	1,0830	1,4501	104,0	103,4	0,6
0,6813	0,4642	0,3162	0,2155	1,1435	1,0866	1,4574	103,3	102,4	0,9
0,7104	0,5047	0,3585	0,2547	1,2393	1,1047	1,4957	99,8	99,0	0,8
0,7155	0,5119	0,3663	0,2620	1,2570	1,1083	1,5028	99,2	98,8	0,4
0,7477	0,5591	0,4180	0,3126	1,3772	1,1335	1,5509	95,9	95,4	0,5
0,7547	0,5696	0,4299	0,3244	1,4053	1,1393	1,5624	95,1	94,0	1,1
0,7963	0,6341	0,5049	0,4021	1,5912	1,1805	1,6365	91,1	90,0	1,1
0,8189	0,6706	0,5492	0,4497	1,7087	1,2064	1,6835	88,7	88,4	0,3
0,8921	0,7958	0,7100	0,6333	2,2266	1,3128	1,8906	77,5	79,7	—2,2
0,9483	0,8993	0,8528	0,8087	2,9623	1,4212	2,1849	55,3	65,2	—9,9

De overeenstemming is zoo goed als men verwachten kan; het verschil tusschen de berekende waarde van T en de waargenomen waarde bedraagt meest fracties van graden, gemiddeld 0°,8; ten opzichte der absolute temperaturen is de afwijking gemiddeld slechts $0{,}2^0/_0$. Alleen de beide laatste waarden zijn te laag (de laatste $3^0/_0$) maar dan doet zich de invloed van een geringe onnauwkeurigheid in de bepaling der coëfficiënten β en γ sterk gevoelen. Zondert men de laatste twee waarden uit, dan dekt zich de berekende smeltlijn op de schaal der teekening in het proefschrift volkomen met de waargenomen lijn. En door een geringe verandering in de waarde van β en γ zou men wellicht ook de beide laatste waarnemingen

sluitend kunnen maken. Vergeten wij daarbij niet, dat de formule (8) altijd toch slechts een benaderde formule blijft. Ook zal bij de laatste waarden van x de samenstelling van het afgescheiden tin haar invloed doen gevoelen. Dit is dan nl. geen zuiver tin meer, maar bevat zeker 1%, misschien zelfs 6% kwik.

Wat de waarde van q (de smeltwarmte van het tin bij overgang in het amalgaam) betreft, zoo zal bij $x = 0$ $q = q_0$ zijn, d.w.z. $= \frac{RT_0}{O} = \frac{1010}{0.4} =$ **2550** Gr. kal. Bij 25° gaat onze formule niet meer door, daar deze volgens de bovenstaande tabel slechts tot ongeveer 90° betrouwbare waarden voor T levert. Bij 90° is $x = 0{,}8$ en dan wordt volgens (7):

$$q = q_0 [1 - (\alpha x^2 + \beta x^3 + \gamma x^4],$$

of $$q = q_0 [1 + 0.325 x^2 - 1.11 x^3 + 1.33 x^4],$$

d.w.z. $$q = 1.185 q_0 = \mathbf{3020} \text{ Gr. kal.},$$

terwijl VAN HETEREN (bij 25°) uit electromotorische metingen $\pm$ **3000** Gr. kal. vond [1]). De overeenstemming is absoluut.

Merken wij ten slotte nog op, dat volgens de bepalingen van VAN HETEREN en van HEYCOCK en NEVILLE aangaande de verlaging van de smelttemperatuur van tin bij toevoeging van geringe hoeveelheden kwik $q_0 = 2550$ Gr. kal. *moet* zijn (zie boven), dan zien wij, dat de door PERSON aangegeven waarde $14.25 \times 118.5 = 1690$ Gr. kal. veel te klein is. In een volgende mededeeling zal ik o.a. aantoonen, dat ook de door PERSON opgegeven smeltwarmte van kwik vele malen te klein is.

Dec. 1902.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt namens den Heer J. J. VAN LAAR eene mededeeling aan: *„Over het potentiaal-verschil, hetwelk ontstaat aan het scheidingsvlak van twee verschillende, niet-mengbare oplosmiddelen, waarin zich een zelfde opgeloste elektrolyt verdeeld heeft."*

I. Dat aan de scheidingsvlakte van twee vloeistoffen, die laagsgewijze ten opzichte van elkaar gelegen zijn, zooals b.v. water en phenol, tengevolge der ongelijke verdeeling der neutrale moleculen en der Ionen van eenzelfden opgelosten elektrolyt een potentiaalverschil ontstaan moet, is reeds in 1892 door NERNST aangetoond [2]).

[1]) Zie blz. 49 van het Proefschrift.

[2]) Zeitschr. für Physik. Chemie **9**, 137 (1892).

De door hem gegeven uitdrukking voor de electromotorische kracht is weliswaar afgeleid voor het geval, dat een der beide phasen een *vaste* oplossing is, maar men ziet onmiddellijk in, dat dezelfde formule ook voor het door ons gestelde geval geldig is [1]).

Voorloopig biedt echter de directe meting van dit potentiaalverschil geen vooruitzichten aan [2]). Maar nu er in den laatsten tijd op dit gebied, zij het ook in andere richting, proefnemingen worden verricht, o. a. door RIESENFELD [3]), kan het zijn nut hebben de exacte theorie van dit verschijnsel te geven, zooals ik die ruim een jaar geleden, bij de bewerking van een later te verschijnen Leerboek over Elektrochemie, neerschreef.

Onderstellen wij een oplossing van KCl in de oplosmiddelen A_1 en A_2.

A_1		A_2
KCl_1	Cl | K Cl | K Cl | K	KCl_2

Is er nu evenwicht ingetreden tusschen de *niet-gedissocieerde*, electrisch neutrale aandeelen van het opgeloste KCl in de beide phasen, dan behoeft er nog geen evenwicht te bestaan tusschen de *Ionen* in de twee oplosmiddelen. Immers de gelijkstelling der thermodynamische potentialen voor aequivalenthoeveelheden der niet-gedissocieerde aandeelen in de beide phasen *(verdeelingsevenwicht)* geeft:

$$\mu_{KCl_1} = \mu_{KCl_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Maar de twee dissociatie-evenwichten geven:

$$\mu_{KCl_1} = \mu_{K_1} + \mu_{Cl_1} \quad ; \quad \mu_{KCl_2} = \mu_{K_2} + \mu_{Cl_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Derhalve zal alleen

$$\mu_{K_1} + \mu_{Cl_1} = \mu_{K_2} + \mu_{Cl_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

behoeven te zijn, en zou het een *groot toeval* wezen, zoo ook nog

$$\mu_{K_1} = \mu_{K_2} \quad ; \quad \mu_{Cl_1} = \mu_{Cl_2}$$

was. Er bestaat dus tusschen de *Ionen* in de beide oplosmiddelen in het algemeen *geen* verdeelingsevenwicht. Er zullen b.v. in het tweede oplosmiddel betrekkelijk te weinig K-Ionen, te veel Cl-Ionen zijn. En daar het niet aanwezige evenwicht in een evenwichtstoestand

---

[1]) Zie ook RIESENFELD, Wied. Ann. (4) **8**, 617 (1902).

[2]) Ibid., l. c.

[3]) NERNST und RIESENFELD, l. c. blz. 600—608; RIESENFELD, 609—615; 616—624; id. Inaug. Diss., Göttingen 1901; HITTORF, Wied. Ann. (4) **9**, 243—245 (1902).

tracht over te gaan, zoo zullen er K-Ionen van A_1 naar A_2 overgaan, en aldaar in de grenslaag blijven, terwijl de korrespondeerende vrijwordende Cl-Ionen in de grenslaag van A_1 blijven (omgekeerd zullen er Cl-Ionen van A_2 naar A_1 gaan, terwijl de overeenkomstige vrijgeworden K-Ionen in A_2 blijven. Beide voegen zich in de grenslaag bij de zooeven genoemde gelijknamige Ionen). Het gevolg is alzoo het optreden van een *electrische dubbellaag* en dus van een *potentiaalverschil*. En het is dit potentiaalverschil, dat het oorspronkelijk niet-voorhanden evenwicht tusschen de Ionen zal herstellen.

Mathematisch is dit alles in zeer eenvoudigen vorm te brengen.

Zij V_1 het electrisch potentiaal van A_1, V_2 dat van A_2, zoodat $\Delta = V_2 - V_1$ den potentiaalsprong aan de grensvlakte voorstelt (in het door ons ondersteld geval is Δ dus *positief*), dan geldt voor het evenwicht der K-Ionen :

$$\frac{\mu_{K_2} - \mu_{K_1}}{\varepsilon} de + \Delta de = 0,$$

gelijk men onmiddellijk inziet, wanneer men virtueel een zoodanige hoeveelheid K-Ionen van links naar rechts de grenslaag laat passeeren, dat de getransporteerde hoeveelheid electriciteit $= de$ is. Daar de grootheden μ betrekking hebben op *aequivalent*-hoeveelheden, en deze niet correspondeeren met één electrische eenheid, maar met ε (= 96530) electrische eenheden, zoo moet $\mu_{K_2} - \mu_{K_1}$ nog door ε gedeeld worden.

Voor het evenwicht der Cl-Ionen vindt men op dezelfde wijze:

$$\frac{\mu_{Cl_2} - \mu_{Cl_1}}{\varepsilon} - \Delta de = 0.$$

Het teeken bij Δ is nu negatief, omdat door de negatieve lading de electrische energieverandering $- \Delta de$ is.

Wij verkrijgen dus uit beide betrekkingen, na deeling door de:

$$\Delta = - \frac{\mu_{K_2} - \mu_{K_1}}{\varepsilon} = \frac{\mu_{Cl_2} - \mu_{Cl_1}}{\varepsilon} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Dat deze beide vergelijkingen voor Δ niet met elkaar in strijd zijn, blijkt terstond. Immers de daaruit voortvloeiende betrekking

$$\mu_{K_1} - \mu_{K_2} = \mu_{Cl_2} - \mu_{Cl_1}$$

leidt onmiddellijk tot (3).

Voeren wij in:

$$\mu = \mu' + RT \log c,$$

waarin c de *concentratie* der Ionen is, dan kan men ook schrijven:

$$\left.\begin{aligned}\Delta &= -\frac{1}{\varepsilon}\left[(\mu'_{K_2}-\mu'_{K_1}) + RT\,log\,\frac{c_{K_2}}{c_{K_1}}\right]\\ \Delta &= \frac{1}{\varepsilon}\left[(\mu'_{Cl_2}-\mu'_{Cl_1}) + RT\,log\,\frac{c_{Cl_2}}{c_{Cl_1}}\right]\end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

II. Nu is overal $c_K = c_{Cl}$ (slechts in de grenslaag is tengevolge der vorming van de dubbellaag overmaat aan positieve of negatieve Ionen voorhanden), dus is ook

$$\frac{c_{K_2}}{c_{K_1}} = \frac{c_{Cl_2}}{c_{Cl_1}},$$

en vinden wij dus door optelling der beide vergelijkingen (5):

$$\Delta = \frac{1}{2\varepsilon}\left[(\mu'_{Cl_2}-\mu'_{Cl_1}) - (\mu'_{K_2}-\mu'_{K_1})\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Uit deze laatste betrekking volgt terstond, dat in *verdunde* oplossingen, waar de grootheden μ' van de concentratie nagenoeg onafhankelijk zijn, ook het *potentiaalverschil* Δ *onafhankelijk van de concentratie* zal zijn. Of men dus *veel* of *weinig* KCl zich over de beide oplosmiddelen laat verdeelen, men zal altijd nagenoeg *hetzelfde* potentiaalverschil Δ zien optreden.

Trekt men de beide vergelijkingen (5) van elkaar af, in plaats van ze op te tellen, zoo verkrijgt men nog $\left(\text{lettende op } \frac{c_{K_2}}{c_{K_1}} = \frac{c_{Cl_2}}{c_{Cl_1}}\right)$:

$$RT\,log\,\frac{c_{K_2}}{c_{K_1}} = -\frac{1}{2}\left[(\mu'_{Cl_2}-\mu'_{Cl_1}) + (\mu'_{K_2}-\mu'_{K_1})\right] . \quad . \quad . \quad (7)$$

Stelt men nu

$$\left.\begin{aligned}\mu'_{K_2}-\mu'_{K_1} &= RT\,log\,K_K\\ \mu'_{Cl_2}-\mu'_{Cl_1} &= RT\,log\,K_{Cl}\end{aligned}\right\}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

waarin K_K en K_{Cl} grootheden zijn, die van den aard der beide oplosmiddelen afhangen (en die bij *verdunde* oplossingen alleen *temperatuur*functiën zullen zijn) — het zijn de z. g. *deelingscoëfficiënten* der positieve en der negatieve Ionen — dan gaan (6) en (7) over in

$$\Delta = \frac{RT}{2\varepsilon}\,log\,\frac{K_{Cl}}{K_K} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6a)$$

$$\left(\frac{c_{K_1}}{c_{K_2}}\right)^2 = K_K \times K_{Cl} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7a)$$

Nu is de door NERNST langs anderen weg gevonden formule voor Δ met onze formule (5) identiek. (Daar E bij NERNST $= V_1 - V_2$ is,

zoo is onze $\Delta = -E$). Vervangt men namelijk $\mu'_{K_2} - \mu'_{K_1}$ door $RT \log K_K$; $\mu'_{Cl_2} - \mu'_{Cl_1}$ door $RT \log K_{Cl}$, zoo gaat (5) over in

$$\Delta = -\frac{RT}{\varepsilon} \log K_K \frac{c_{K_2}}{c_{K_1}} = \frac{RT}{\varepsilon} \log K_{Cl} \frac{c_{Cl_2}}{c_{Cl_1}},$$

en dit is de uitdrukking van NERNST. De grootheden K_K en K_{Cl} zijn, zooals wij reeds opmerkten, niet anders dan de z.g. „deelingscoëfficiënten" der positieve en der negatieve Ionen. Immers voor de positieve Ionen zou b.v. bij het verdeelingsevenwicht gelden:

$$\mu_{K_2} - \mu_{K_1} = 0,$$

of

$$\mu'_{K_2} - \mu'_{K_1} + RT \log \frac{c_{K_2}}{c_{K_1}} = 0,$$

zoodat wij verkrijgen $\frac{c_{K_1}}{c_{K_2}} = K_K$. Evenzoo voor de negatieve Ionen.

De door NERNST t. a. p. [1]) gegeven betrekking

$$K_K \times K_{Cl} = \frac{C_1}{C_2} \times K_{KCl},$$

waarin K_{KCl} de deelingscoëfficiënt is der neutrale KCl-moleculen, en C_1 en C_2 de *dissociatie*konstanten in de beide phasen voorstellen, volgt onmiddellijk uit de thermodynamische beteekenis dezer grootheden. Want schrijft men deze betrekking in den vorm

$$RT\,[\log K_K + \log K_{Cl}] = RT\,[\log C_1 - \log C_2 + \log K_{KCl}],$$

dan gaat zij, lettende op (a) en op de betrekkingen

$$RT \log K_{KCl} = \mu'_{KCl_2} - \mu'_{KCl_1}; \qquad RT \log C_1 = \mu'_{KCl_1} - \mu'_{K_1} - \mu'_{Cl_1};$$

$$RT \log C_2 = \mu'_{KCl_2} - \mu'_{K_2} - \mu'_{Cl_2},$$

onmiddellijk over in de identische betrekking

$$(\mu'_{K_2} - \mu'_{K_1}) + (\mu'_{Cl_2} - \mu'_{Cl_1}) = (\mu'_{KCl_1} - \mu'_{K_1} - \mu'_{Cl_1}) -$$
$$- (\mu'_{KCl_2} - \mu'_{K_2} - \mu'_{Cl_2}) + (\mu'_{KCl_2} - \mu'_{KCl_1}).$$

Niet de formule (5), maar de door ons uit (5) afgeleide formule 6 of (6a) verdient evenwel de voorkeur, wijl daarin de Ionen-concentratiën geëlimineerd zijn, en men een uitdrukking verkregen heeft, waarin alleen nog de deelingscoëfficiënten K_K en K_{Cl} voorkomen.

III. Heeft de opgeloste electrolyt zich nu zóo verdeeld, dat de totale concentratie in A_1 bedraagt c_1, en c_2 in A_2, dan zullen wij dus hebben:

---

[1]) Z. f. Ph. Ch. 8, 138 (1891).

$$c_{K_1} = \alpha_1 c_1 \quad ; \quad c_{K_2} = \alpha_2 c_2,$$

waarin de grootheden c_1 en c_2 door chemische analyse, α_1 en α_2 door bepalingen van het geleidingsvermogen kunnen worden gevonden. Zoodra nu ook nog Δ door de proef kan bepaald worden, is uit de vergelijking (6a) $\frac{K_{Cl}}{K_K}$ te berekenen; uit (7a) daarentegen $K_K \times K_{Cl}$, en wij kunnen dus de grootheden K_K en K_{Cl} afzonderlijk te weten komen, derhalve ook de grootheden

$$\mu'_{K_2} - \mu'_{K_1} \quad \text{en} \quad \mu'_{Cl_2} - \mu'_{Cl_1}.$$

Uit (6a) volgt nog, dat Δ *positief* zal uitvallen, (zooals wij in de figuur onderstelden) wanneer

$$K_{Cl} > K_K$$

is. Alleen, wanneer toevallig $K_{Cl} = K_K$ is, kan $\Delta = 0$ zijn. *In het algemeen zal er dus altijd bij twee niet-mengbare oplosmiddelen een potentiaal-verschil optreden, wanneer een electrolyt zich over beide verdeelt.* Dit potentiaal-verschil is gegeven door (6a).

Uit de vergelijking (7a) volgt, dat ook de verhouding der *Ionen*-concentratiën in beide oplosmiddelen bij *verdunde* oplossingen nagenoeg onafhankelijk van de totale concentratiën zal zijn. Deze vergelijking kan ook onmiddellijk uit (3) worden afgeleid. Immers deze, een gevolg van (1) en (2), d. w. z. van het verdeelingsevenwicht en de beide dissociatie-evenwichten, kan men schrijven:

$$(\mu'_{K_2} - \mu'_{K_1}) + (\mu'_{Cl_2} - \mu'_{Cl_1}) = - RT \left[log \frac{c_{K_2}}{c_{K_1}} + log \frac{c_{Cl_2}}{c_{Cl_1}} \right],$$

en dit gaat na substitutie terstond in (7a) over. Immers

$$log \frac{c_{K_2}}{c_{K_1}} + log \frac{c_{Cl_2}}{c_{Cl_1}} = 2 \, log \frac{c_{K_2}}{c_{K_1}} = - log \left(\frac{c_{K_1}}{c_{K_2}} \right)^2.$$

De vergelijkingen (6a) en (7a) laten nog een belangrijke gevolgtrekking toe.

Daar de grootheden K_K en K_{Cl} bij *verdunde* oplossingen *specifieke* grootheden zijn, zoo moeten wij dus nagenoeg *dezelfde waarden* voor deze grootheden vinden bij *andere* zouten, wanneer men dezelfde oplosmiddelen A_1 en A_2 blijft gebruiken. Voor NaCl zal b.v. gelden:

$$\Delta' = \frac{RT}{2\varepsilon} log \frac{K_{Cl}}{K_{Na}}; \qquad \left(\frac{c_{Na_1}}{c_{Na_2}} \right)^2 = K_{Na} \times K_{Cl},$$

waaruit dan, door proefondervindelijke bepaling van Δ' en de grootheden c_{Na_1} en c_{Na_2}, de beide grootheden K_{Na} en K_{Cl} kunnen bepaald worden. De waarde, gevonden voor K_{Cl} uit KCL-oplossingen in A_1 en A_2, moet dan nagenoeg *identiek* zijn aan de waarde voor K_{Cl}, bepaald uit NaCl-oplossingen in deze oplosmiddelen.

De grootheden Δ zullen tengevolge der onafhankelijkheid van K_K en K_{Cl} van de concentratiën bij verdunde oplossingen, een bijna volkomen *additief* karakter dragen. Zoo zal bv. in dezelfde oplosmiddelen A_1 en A_2

$$\Delta_{KCl} - \Delta_{NaCl} = \Delta_{KNO_3} - \Delta_{NaNO_3}$$

moeten gevonden worden. En zoo ook voor andere combinatiën.

Bovenstaande beschouwingen kunnen gemakkelijk worden uitgebreid over het geval van *niet-binaire* electrolyten als $CaCl_2$, $ZnCl_2$, etc. Er zullen dan in de verschillende vergelijkingen nog de valentiën ν der Ionen optreden, aangezien de fundamenteele betrekking (4) dan overgaat in de meer algemeene:

$$\Delta = - \frac{\overset{+}{\mu_2} - \overset{+}{\mu_1}}{\overset{+}{\nu\varepsilon}} = \frac{\overset{-}{\mu_2} - \overset{-}{\mu_1}}{\overset{-}{\nu\varepsilon}}$$

IV. De vraag, in hoever en op welke wijze de in (6) of (6a) gegeven waarde van Δ nog van de Ionen-concentratiën afhangt, kan alleen worden beantwoord, wanneer wij met behulp van een toestands-vergelijking de waarden van μ'_{K_1} enz. berekenen. Neemt men de VAN DER WAALS'sche vergelijking ook voor vloeistofphasen als geldig aan, dan verkrijgt men b.v. voor de molecuulsoort n_p:

$$\mu_p = - k_p T (\log T - 1) - RT \left(\log \frac{V-b}{n_1} - 1 \right) + [(e_p)_0 - T(\eta_p)_0] +$$

$$+ RT \frac{\Sigma n_1}{V-b} b_p - \frac{2}{V} (n_1 a_{p1} + n_2 a_{p2} + \ldots) + RT \log \frac{n_p}{n_1}.$$

n_1 is hier het molecuulgetal van het oplosmiddel. Voor b en a is gesteld:

$$b = n_1 b_1 + n_2 b_2 + \ldots$$
$$a = n_1^2 a_{11} + 2 n_1 n_2 a_{12} + 2 n_1 n_3 a_{13} + \ldots$$

Berekenen wij nu de waarde van

$$(\mu'_{Cl_2} - \mu'_{Cl_1}) - (\mu'_{K_2} - \mu'_{K_1}),$$

of wat hetzelfde is van

$$(\mu'_{K_1} - \mu'_{Cl_1}) - (\mu'_{K_2} - \mu'_{Cl_2}).$$

Duidt men het oplosmiddel aan door den index 1, het daarin opgeloste, niet-gedissocieerde KCl door 2, de beide Ionen door 3 en 4, zoo verkrijgt men dus voor $\mu'_{K_1} - \mu'_{Cl_1}$ de uitdrukking

$$-(k_3 - k_4) T (\log T - 1) + [((e_3)_0 - (e_4)_0) - T((\eta_3)_0 - (\eta_4)_0)] +$$

$$+ RT \frac{\Sigma n_1}{V-b} (b_3 - b_4) - \frac{2}{V} [n_1 (a_{31} - a_{41}) + n_2 (a_{32} - a_{42}) + n_3 (a_{33} - a_{43}) + n_4 (a_{34} - a_{44}].$$

Bedenkt men, dat $n_3 = n_4$, $a_{34} = a_{43}$, dan kan de laatste term blijkbaar worden vereenvoudigd tot

$$-\frac{2}{V}[n_1(a_{31}-a_{41}) + n_2(a_{32}-a_{42}) + n_3(a_{33}-a_{44})].$$

Voor $\mu'_{K_2}-\mu'_{Cl_2}$ vindt men nu een dergelijke uitdrukking. Daarin zullen evenwel de grootheden k_3, k_4 (de warmte-capaciteiten der zelfde Ionen, bij oneindig groot volume), $(e_3)_0$, $(e_4)_0$, $(\eta_3)_0$, $(\eta_4)_0$ (de energie- en entropie-*konstanten* dezer Ionen) geheel dezelfde zijn. Ook a_{32}, a_{42}, a_{33} en a_{44} zullen onveranderd blijven, zoodat wij voor het verschil $(\mu'_{K_1}-\mu'_{Cl_1})-(\mu'_{K_2}-\mu'_{Cl_2})$ kunnen opschrijven:

$$RT\left[\frac{\Sigma n_1}{V-b}(b_3-b_4)-\frac{\Sigma n'_1}{V'-b'}(b'_3-b'_4)\right]-2\left[\left(\frac{n_1(a_{31}-a_{41})}{V}-\frac{n'_1(a'_{31}-a'_{41})}{V'}\right)+\right.$$
$$\left.+(a_{32}-a_{42})\left(\frac{n_2}{V}-\frac{n'_2}{V'}\right)+(a_{33}-a_{44})\left(\frac{n_3}{V}-\frac{n'_3}{V'}\right)\right].$$

De op het tweede oplossingsmiddel betrekking hebbende grootheden zijn door accenten aangeduid.

Wij kunnen nu nog een stap verder gaan, en als eerste benadering aannemen:

$$b_3 = b_4\ ,\ b'_3 = b'_4\ ,\ a_{33} = a_{44}.$$

Schrijven wij dan nog

$$\frac{V}{n_1} = v\ ,\ \frac{V'}{n'_1} = v'\ ,\ n_2 = n(1-\alpha)\ ,\ \frac{n}{n_1} = c,\ \text{enz.},$$

dan verkrijgen wij dus ten slotte voor Δ:

$$\Delta = \frac{1}{\varepsilon}\left[\left(\frac{a'_{31}-a'_{41}}{v'}-\frac{a_{31}-a_{41}}{v}\right)+(a_{32}-a_{42})\left(\frac{(1-\alpha')c'}{v'}-\frac{(1-\alpha)c}{v}\right)\right]. \quad (6b)$$

Daar tengevolge van het verdeelingsevenwicht $\frac{(1-\alpha')c'}{(1-\alpha)c} = \text{konst.}$, zoo is dus Δ van den vorm

$$\Delta = \Delta_0 + \lambda(1-\alpha)c,$$

of, daar door het dissociatie-evenwicht $\frac{(\alpha c)^2}{(1-\alpha)c} = \text{konst.}$, ook van den vorm

$$\Delta = \Delta_0 + \lambda'(\alpha c)^2.$$

Of Δ positief, dan wel negatief zal uitvallen, hangt dus voornamelijk van Δ_0 af. Is

$$\frac{a_{31}-a_{41}}{v} < \frac{a'_{31}-a'_{41}}{v'},$$

dan is Δ positief. Tevens ziet men dat $\Delta-\Delta_0$ zal toe- of afnemen met de *tweede* macht van αc, d.w.z. bij sterk gedissocieerde electrolyten, waar α dicht bij 1 is, nagenoeg met c^2.

Dec. 1902.

Scheikunde. — De Heer Bakhuis Roozeboom biedt namens Dr. A. Smits en L. K. Wolff, eene mededeeling aan: *„Over de omzettingssnelheid van kooloxyde."*

Uit eene studie van Boudouard[1]) omtrent het evenwicht $2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C$, waarbij gebruik werd gemaakt van de versnellende werking van de metalen Ni, Co, Fe volgt, dat zij het evenwicht niet wijzigen, doch *alleen* invloed uitoefenen op de snelheid en dus katalysatoren zijn.

Door Boudouard werd aangetoond, dat, terwijl CO_2 in contact met C bij ruim 1000° practisch geheel in CO wordt omgezet, naar lagere temperaturen overeenkomstig het teeken van het warmteeffect $CO_2 + C = 2\,CO - 42000$ cal. het CO_2-gehalte van het evenwichtsgasmengsel steeds toeneemt totdat bij 445° practisch al het CO in CO_2 en C is omgezet,

Hieruit volgt, dat CO, beneden 445° in *metastabielen* toestand verkeert.

Onderzoek.

a. Bereiding van den katalysator en voorloopige proefnemingen.

1. Het hier volgend onderzoek werd ingesteld met het doel reactiesnelheden te bepalen in het metastabiele gebied bij toepassing van een katalysator. De toestel door ons gebruikt was in hoofdzaak gelijk aan dien door Van 't Hoff aangewend bij zijn onderzoek omtrent de omzettingssnelheid van knalgas in water. Het reactievat was echter gevuld met een katalysator die op de volgende wijze werd verkregen.

Puimsteen werd in kleine stukjes gehakt, gedrenkt met een oplossing van $Ni(NO_3)_2$, daarna gedroogd, gegloeid en ten slotte gereduceerd in een H_2- of CO-stroom.

Bij deze reductie valt op te merken, dat zij in twee phasen verloopt. Het grauwzwarte NiO-oppervlak wordt eerst geel ten gevolge van de vorming van een suboxyde (Ni_2O?) [2]) en wordt later bij totale reductie weer grauw. Reduceert men bij hooge temperatuur, dan geeft reductie met H_2 of met CO oogenschijnlijk hetzelfde materiaal, — Reduceert men echter bij een temperatuur van 445°, dan zet zich bij reductie met CO op het gereduceerde Ni een laag C af.

2. De waarnemingen met puimsteen-nikkel verkregen door reductie met H_2 of door reductie met CO bij *hooge* temperatuur gaven het volgend resultaat [3]).

[1]) Ann. de Chimie et de Physique [7] 24, p. 5 (1901).

[2]) Müller, Bell (Chemical News 20, 258).

[3]) Het vernikkelen van den binnenwand van het reactievat was zonder invloed gebleken: waarschijnlijk doordat het oppervlak van den glaswand *zeer klein* was vergeleken met het oppervlak van den katalysator.

Bij 310° (kookpunt diphenylamine) bleek de activiteit van den katalysator niet constant. Opeenvolgende vullingen gaven steeds kleinere druksverminderingen in eenzelfde tijdsverloop.

Zoo werd o. a. gevonden:

310°.

Vulling.	Drukvermindering in mM. Hg. gedurende 10 min.
1e	5,68
2e	5,00
3e	3,80

enz.

Daar wij vermoedden, dat de teruggang der activiteit van den katalysator te wijten was aan de steeds toenemende bedekking van den katalysator met C, dat zich tijdens de proef en de vullingen daarop afzet, gebruikten wij de volgende maal puimsteen-nikkel dat bij 445° was gereduceerd en dus reeds met een laagje C was bedekt. Ofschoon in het eerst nog een merkbare afname der activiteit was te bespeuren, werden de verschillen bij opeenvolgende vullingen steeds kleiner en ten slotte was de activiteit constant, 't geen volgt uit het onderstaand tabelletje:

310°

Vulling.	Drukvermindering in mM. Hg. gedurende 10 min.
1e	1,88
2e	1,80
3e	1,78
4e	1,74
5e	1,75
6e	1,74
7e	1,74

Door dit resultaat bevredigd, begonnen we ons onderzoek met den zoo verkregen katalysator van constante activiteit.

b. Metingen omtrent de orde der reactie.

Ter bepaling van de orde der reactie werd allereerst de methode van Van 't Hoff gevolgd. Zij wordt in dit geval gegeven door de vergelijking:

$$n = \frac{log\left(\frac{dc_1}{dt} : \frac{dc_2}{dt}\right)}{log\ (c_1 : c_2)}$$

De bepaling werd verricht bij 310°.

Bij de eerste proefneming werd uitgegaan van een CO-druk van 786,8 mM. Hg; na 30 minuten bedroeg de druk 739,9 mM. Hg. De drukvermindering in 30 min. was dus groot 46,9 mM. Hg. Nemen we voor $\frac{dc}{dt}$ de drukvermindering per minuut, dan wordt $\frac{dc_1}{dt} = 1{,}56$.

Bij de tweede proefneming werd uitgegaan van een CO-druk van 535,3 mM. Hg en na 30 min. was de druk tot 501,7 mM. Hg gedaald. — Hier bedroeg dus de drukvermindering in 30 min. 33,6 mM. Hg waaruit volgt voor $\frac{dc_2}{dt} = 1{,}12$

C_1 = gemidd. van begin en einddr. bij de 1e proefneming = 763,35 mM. Hg.
C_2 = " " " " " " " 2e " = 518,5 " "

Berekenen we hieruit n, dan vinden we

$$n = 0{,}86,$$

waaruit schijnt te volgen, dat de reactie monomoleculair is. Om hieromtrent meerdere zekerheid te verkrijgen, werd de orde der reactie nog bij twee andere temperaturen bepaald volgens de methode door Noyes aangegeven. — In dit geval wordt n berekend uit de volgende formule:

$$n = 1 + \frac{log\frac{t_1}{t_2}}{log\frac{c_2}{c_1}}.—$$

waarin t_1 en t_2 de tijden zijn gedurende welke, uitgaande van verschillende concentraties c_1 en c_2, hetzelfde deel der oorspronkelijke hoeveelheid wordt omgezet.

Bij 256° verkregen we het volgende resultaat:

$$n = 1 + \frac{log\frac{192}{200}}{log\frac{525{,}1}{770{,}9}} = 1{,}1.$$

De proefneming bij 340° gaf

$$n = 1 + \frac{\log \frac{60}{58}}{\log \frac{519,0}{792,8}} = 0,92.$$

De waarnemingen bij de drie temperatuuren 256°, 310° en 340° leiden dus tot de conclusie, dat men werkelijk te doen heeft met een *monomoleculaire* reactie.

c. Bepaling der reactie-constante bij 256°, 310°, 340°.

Deze bepalingen werden verricht met hetzelfde reactievat en met denzelfden katalysator.

256° (kookpunt amylbenzoaat).

Tijd in minuten.		Druk in m.m. Hg	$k = \frac{1}{t} \log \frac{P_0}{2P_t - P_0}$
1	2		
0		761.0	—
5	0	758.9	0 000464
10		757.6	0.000381
	10	756.4	0.000287
	20	754 1	0.000276
	30	751.7	0.000277
	40	749.3	0.000278
			gem. 0.000279

Ter verduidelijking van deze tabel dient het volgende:

Bij 256° bleek de katalysator het CO nog merkbaar te adsorbeeren, tengevolge waarvan de drukvermindering gedurende de eerste 5 min. te hoog uitviel. De waarden voor K zijn daardoor, wanneer men uitgaat van den druk correspondeerende met den tijd 0, niet constant, doch nemen langzaam af, hetgeen aan de eerste twee getallen in de laatste kolom van de tabel is op te merken. Om nu de fout door absorptie ontstaan te ecarteeren, zijn wij bij de berekening van K uitgegaan van den druk correspondeerende met den tijd 5 min. (kolom 2) en hebben dus dezen druk P_0 genoemd. Daar in 5 minuten de CO-concentratie slechts zeer weinig was teruggegaan kon de fout,

die op deze wijze werd gemaakt worden verwaarloosd. De waarden voor K verkregen bevinden zich in de laatste kolom onder de stippellijn. De volgende tabel heeft betrekking op de temp. 310°.

310° (kookpunt diphenylamine)

Tijd in minuten	Druk in m.m. Hg	$k = \frac{1}{t} log \frac{P_0}{2P_t - P_0}$
0	786.8	
10	769.8	0.00192
20	754.8	0.00184
30	739.9	0.00184
40	725.6	0.00184
		gem. 0.00186

Zooals te verwachten was, bleek bij deze hoogere temperatuur de adsorptie nauwelijks merkbaar en bij de volgende tabel, die de resultaten bij 340° verkregen, weergeeft werd van adsorptie absoluut niets meer waargenomen.

340° (kookpunt phenantreen)

Tijd in minuten	Druk in m.m. Hg	$k = \frac{1}{t} log \frac{P_0}{2P_t - P_0}$
0	791.1	
10	746.1	0.00524
20	705.9	0.00527
30	668.7	0.00536
50	612.7	0.00521
		gem. 0.00527

Om nu zeker te weten dat de activiteit van den katalysator gedurende deze drie series niet was teruggegaan werd ten slotte nog een serie proeven genomen bij 310°. Het resultaat was het volgende:

310°

Tijd in minuten	Druk in m.m. Hg	$k = \frac{1}{t} log \frac{P_0}{2P_t - P_0}$
0	895.5	
10	788.3	0.00189
20	773.0	0.00183
30	757.8	0.00182
70	742.8	0.00184
		gem. 0.00184

De activiteit van den katalysator was dus gedurende deze metingen niet veranderd, zoodat wij gerechtigd waren de verkregen resultaten met elkaar te vergelijken ter berekening van den temperatuurcoïfficiënt.

Het resultaat was als volgt:

Temperatuur.	K.	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$
256°	0.000279	
310°	0.00186	$>1,4$
340°	0.00527	$>1,4$

d. Mechanisme der reactie.

Hoe moeten wij ons nu het mechanisme van de reactie voorstellen, als deze monomoleculair verloopt?

De aanname van de vorming van $Ni(CO)_4$ met onmeetbaar groote snelheid en het daarop monomoleculair uiteenvallen van deze verbinding als volgt

$$Ni(CO)_4 = Ni + 2\,CO_2 + 2\,C$$

leidt, daar we dan ook het evenwicht

$$Ni(CO)_4 \rightleftarrows Ni + 4\,CO$$

moeten aannemen, waarvan de evenwichtsconstante gegeven wordt door de vergelijking:

$$K = \frac{C_{co}{}^4}{C_{Ni(co)_4}}$$

tot de noodzakelijkheid dat de reactie-snelheid evenredig zou moeten zijn met de CO-concentratie in de 4de macht, terwijl deze met de 1ste macht der CO-concentratie evenredig bleek te zijn. Deze hypothese verwerpende blijven ons nog twee andere onderstellingen over.

Ten eerste:

I. $CO = C + O$ (met meetbare snelheid)

II. $CO + O = CO_2$ (met onmeetbare snelheid)

Ten tweede:

I. $CO + Ni = C + Ni\,O$

II. $CO + Ni\,O = CO_2 + Ni$.

In het laatste geval behoeft niet aangenomen te worden dat een der reacties met onmeetbare snelheid verloopt, doch alleen, dat de tweede sneller verloopt dan de eerste.

Wat de natuur van den katalysator betreft, meenen wij uit verschillende proefnemingen te mogen afleiden, dat niet de koolstof, maar wel het fijn verdeelde nikkel de katalytische werking uitoefent.

Amsterdam, Scheikundig Lab. der Universiteit. Dec. 1902.

Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes biedt aan Meded. No. 82 uit het Natuurk. Lab. te Leiden getiteld: Dr. L. H. Siertsema, *Berekening van* $\frac{e}{m}$ *uit de magnetische draaiing van het polarisatievlak, voor stoffen zonder absorptieband in het zichtbare spectrum.*

Uitgaande van de eenvoudige verklaring van de magnetische draaiing van het polarisatievlak, welke door Fitzgerald [1]) met behulp van het verschijnsel van Zeeman is gegeven, en onderstellende, dat de werking der magnetische kracht enkel daarin bestaat, dat de dispersiekromme van een middenstof ($n = f(\lambda)$) over een afstand δ wordt verschoven, vindt Hallo [2]) voor de magnetische draaiing ω

$$\omega = \frac{2\pi}{\lambda} z \delta \frac{dn}{d\lambda},$$

waarin z den in de middenstof doorloopen weg voorstelt. De onderzoekingen van Hallo hebben betrekking op deelen van het spectrum nabij een absorptieband, en hiervoor is de bovengenoemde onderstelling gerechtvaardigd, zooals blijkt uit eene formule, door Voigt

[1]) Fitzgerald. Proc. Roy. Soc. 63 p. 31.

[2]) Hallo. Diss. Amsterdam 1902, p. 7.

uit eene strengere theorie afgeleid [1]). Willen we haar echter toepassen op punten verwijderd van een absorptieband, zooals het geval is bij de magnetische draaiing van doorzichtige stoffen, dan moeten we tot eene meer algemeene formule von VOIGT teruggaan [2])

$$n = 1 + \Sigma \frac{\varepsilon_h \vartheta^2 (\vartheta^2 - \vartheta_h^{0^2} \pm c_h R \vartheta)}{(\vartheta^2 - \vartheta_h^{0^2} \pm c_h R \vartheta)^2 + \vartheta_h^{1^2} \vartheta^2}.$$

Uit eene eenvoudige herleiding blijkt dat, indien we mogen aannemen, dat onder het somteeken in het tweede lid slechts één term voorkomt, en dat $c_h R$ en ϑ_h^1 klein zijn tegenover ϑ, de nieuwe dispersiekromme uit de oorspronkelijke kan worden afgeleid door elk punt te verschuiven over een afstand $^1/_2 c_h R \frac{\vartheta^2}{\vartheta_h^{0^2}}$, welke afhankelijk is van ϑ en dus ook van de golflengte. De betrekking van HALLO zal dan doorgaan, indien we σ niet constant, maar evenredig aan λ^2 onderstellen.

Hoewel het onzeker is of voor eene willekeurige doorzichtige stof de formule voor n met slechts een term onder het somteeken mag worden aangenomen, kunnen we eens beproeven tot welke gevolgen dit zoude leiden. Uit de elementaire theorie van het verschijnsel van ZEEMAN volgt:

$$T^1 - T = \frac{e}{m} \frac{HT^2}{4\pi},$$

waaruit voor de verplaatsing der dispersiekromme volgt:

$$\sigma = \lambda^1 - \lambda = \frac{e}{m} \frac{HT^2 V}{4\pi} = \frac{e}{m} \frac{H\lambda^2}{4\pi V}.$$

Deze waarde is afgeleid voor den absorptieband. Uit het boven behandelde volgt echter, dat we haar voor elke golflengte mogen toepassen, en we vinden dus:

$$\omega = \frac{2\pi}{\lambda} z \frac{e}{m} H \frac{\lambda^2}{4\pi V} \frac{dn}{d\lambda} = z H \frac{e}{m} \frac{\lambda}{2V} \frac{dn}{d\lambda}.$$

Voor de draaiingsconstante $\varrho = \frac{\omega}{zH}$ volgt hieruit:

$$\varrho = \frac{e}{m} \cdot \frac{\lambda}{2V} \cdot \frac{dn}{d\lambda},$$

welke formule overeenkomt met eene van VOIGT [3]), indien we de daarin voorkomende constante k vervangen door:

$$k = \frac{e}{m} \cdot \frac{1}{2} V,$$

[1]) VOIGT. Wied. Ann. 67 p. 351.
[2]) VOIGT. Wied. Ann. 67 p. 349.
[3]) VOIGT. Wied. Ann 67 p. 351.

welke waarde ook direct wordt gevonden, indien we de magnetische verschuiving $\frac{1}{2} c_h R$ bij VOIGT gelijk stellen aan die, welke uit de elementaire theorie volgt. De door deze formule uitgedrukte dispersie der magnetische draaiing is ook dezelfde als die, welke uit de betrekking van BECQUEREL [1]) volgt, en door hem bij CS_2 en bij kreosoot is bevestigd gevonden.

De gevonden betrekking voor ϱ stelt ons in staat $\frac{e}{m}$ te berekenen, zoodra we voor eene stof de draaiingsconstante ϱ en de dispersie $\frac{dn}{d\lambda}$ voor eene zelfde golflengte λ kennen. We hebben immers

$$\frac{e}{m} = \frac{2V}{\lambda} \varrho \frac{d\lambda}{dn}.$$

We zullen de berekening uitvoeren voor eenige stoffen bij eene golflengte $\lambda = 589\ \mu\mu$. Daar de draaiingsconstanten r gewoonlijk in minuten worden uitgedrukt, hebben we

$$\varrho = r \frac{2\pi}{360 \times 60}$$

en vinden dus

$$\frac{e}{m} = \frac{2 \times 3 \times 10^{10}}{589} \frac{2\pi}{360 \times 60} \times r \frac{d\lambda}{dn} = 2.96 \times 10^4 \times r \frac{d\lambda}{dn}.$$

1. *Lucht* (100 KG., 13°.0). Gevonden is [2]) $r = 553.10^{-6}$. Voor den brekingsindex bij (1 atm., 0°) vindt PERREAU [3])

$$\begin{array}{ll} \lambda = 644, & n - n_D = 85.10^{-8} \\ 538 & 88.10^{-8} \end{array}$$

waaruit volgt $\frac{d\lambda}{dn} = 0.65 \times 10^8$ en 0.58×10^8, gemiddeld 0.61×10^8. Onderstellende dat $n-1$ evenredig is met de dichtheid, volgt hieruit voor lucht (100 KG., 13°.0) $d\lambda/dn = 0.648 \times 10^6$ en we vinden

$$\frac{e}{m} = 2.96 \times 553 \times 0.648 \times 10^4 = 1.06 \times 10^7$$

Op dezelfde wijze vinden we:

2. *Koolzuur* (1 atm. 6°.5). $r = 8.62 \times 10^{-6}$

$$\frac{d\lambda}{dn} (1 \text{ atm., } 0°) = 3.42 \times 10^7$$

$$(1 \text{ atm., } 6°.5) = 3.50 \times 10^7$$

---

[1]) BECQUEREL. C. R. 125 p. 679.

[2]) SIERTSEMA. Comm. Lab. Leiden Suppl. Nr. 1, p. 86; Arch. Neerl. (2) 2 p. 376.

[3]) PERREAU. Ann. de Ch. et de Ph. (7) 7 p. 289.

$$\frac{e}{m} = 0.89 \times 10^7.$$

3. *Waterstof* (85.0 KG., 9°.5). $r = 456 \times 10^{-6}$
$d\lambda/dn$ (1 atm., 0°) $= 10^8$
(85.0 KG,, 9°.5) $= 1.31 \times 10^6$

$$\frac{e}{m} = 1.77 \times 10^7.$$

4. *Water.* Uit dispersiebepalingen van DUFET [1]) en de magnetische draaiingsconstante 0'.0130 volgt

$$\frac{e}{m} = 1.25 \times 10^7$$

5. *Zwavelkoolstof.* Op dezelfde wijze met $r = 0'.042$ wordt gevonden uit brekingsindices van VAN DER WILLIGEN [2])

$$\frac{e}{m} = 0{,}745 \times 10^7.$$

6. *Kwarts.* $r = 0.01684$ [3]). Met brekingsindices van VAN DER WILLIGEN vinden we

$$\frac{e}{m} = 1.25 \times 10^7.$$

Men kan opmerken, dat de hier gevonden waarden van $\frac{e}{m}$, wat de orde van grootte betreft, overeenkomen met die, welke op andere wijzen zijn gevonden.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 83 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden, getiteld : *„Methoden en hulpmiddelen in gebruik bij het Cryogeen Laboratorium. III. Het verkrijgen van baden van zeer gelijkmatige en standvastige lage temperatuur in den cryostaat."*

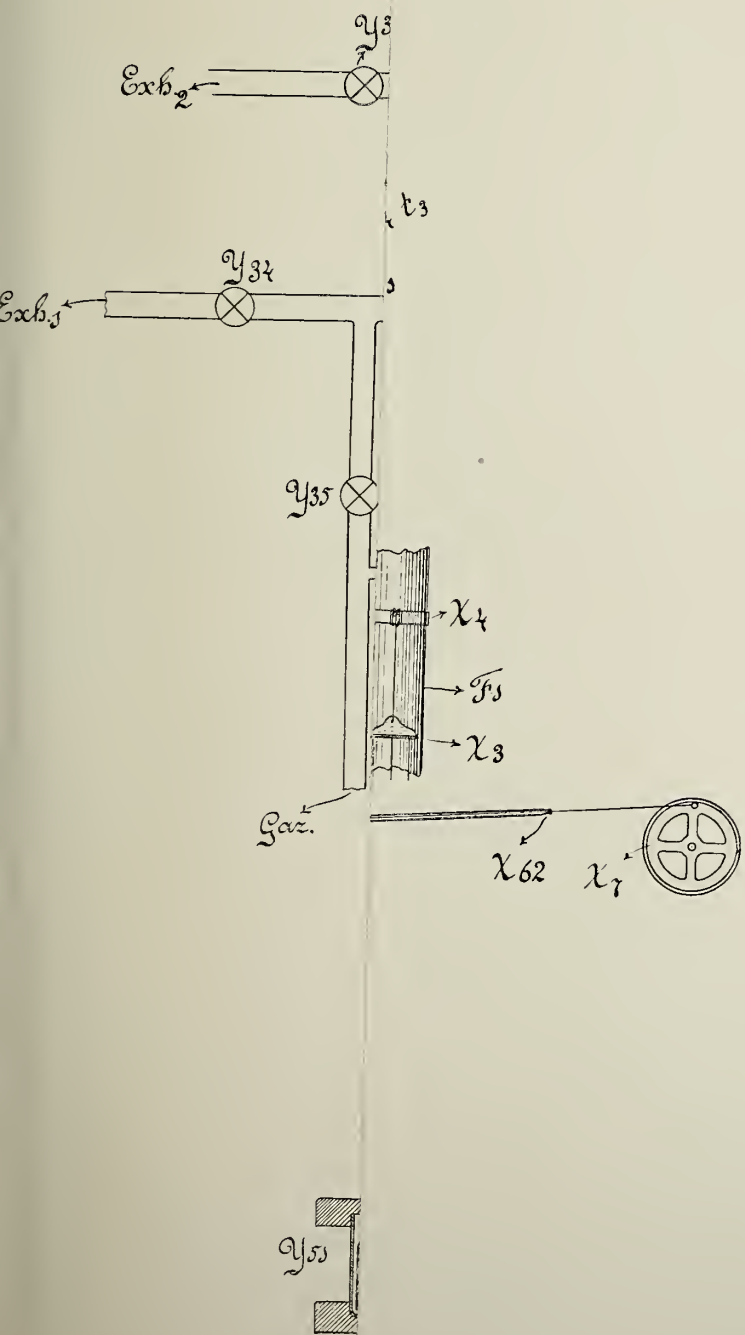
§ 1. Met behulp van den cryostaat, beschreven in § 3 van Med. N°. 51 Sept. '99 (in vervolg van Med. N°, 14 § 8, Dec. '94), kan men een van den dampkring afgesloten bad van tot vloeistof verdicht gas, dat onder gewonen of verlaagden druk kookt, verkrijgen, in hetwelk de temperatuur voor vele proeven en metingen voldoende gelijkmatig en standvastig is. Bedient men zich van nagenoeg zuivere gassen en ver-

[1]) DUFET. Bull. Soc. Minér. 8 p. 218.

[2]) V. D. WILLIGEN. Arch. Mus. Teyler III. 1. p. 55.

[3]) BOREL, C. R. 128, p. 1095.

PLAAT I.



$$\frac{e}{m} = 0.89 \times 10^7.$$

3. *Waterstof* (85.0 KG., 9°.5). $r = 456 \times 10^{-6}$
$d\lambda/dn$ (1 atm., 0°) $= 10^8$
(85.0 KG,, 9°.5) $= 1.31 \times 10^6$

$$\frac{e}{m} = 1.77 \times 10^7.$$

4. *Water*. Uit dispersiebepalingen van DUFET [1]) en de magnetische draaiingsconstante 0'.0130 volgt

$$\frac{e}{m} = 1.25 \times 10^7$$

5. *Zwavelkoolstof*. Op dezelfde wijze met $r = 0'.042$ wordt gevonden uit brekingsindices van VAN DER WILLIGEN [2])

$$\frac{e}{m} = 0{,}745 \times 10^7.$$

6. *Kwarts*. $r = 0.01684$ [3]). Met brekingsindices van VAN DER WILLIGEN vinden we

$$\frac{e}{m} = 1.25 \times 10^7.$$

Men kan opmerken, dat de hier gevonden waarden van $\frac{e}{m}$, wat de orde van grootte betreft, overeenkomen met die, welke op andere wijzen zijn gevonden.

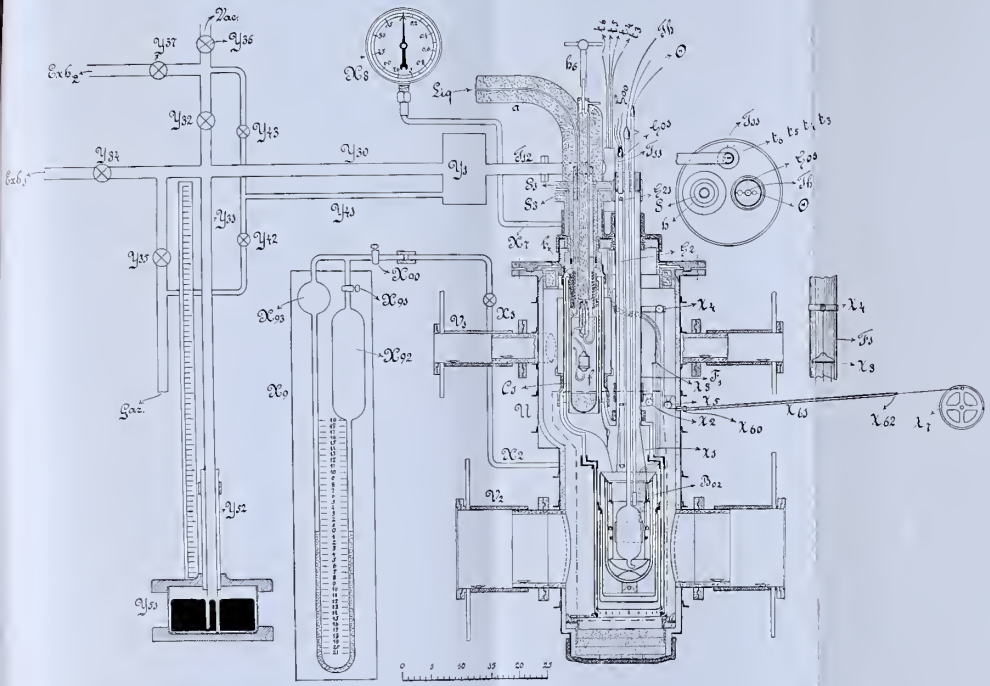
Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Mededeeling N°. 83 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden, getiteld : *„Methoden en hulpmiddelen in gebruik bij het Cryogeen Laboratorium. III. Het verkrijgen van baden van zeer gelijkmatige en standvastige lage temperatuur in den cryostaat."*

§ 1. Met behulp van den cryostaat, beschreven in § 3 van Med. N°. 51 Sept. '99 (in vervolg van Med. N°, 14 § 8, Dec. '94), kan men een van den dampkring afgesloten bad van tot vloeistof verdicht gas, dat onder gewonen of verlaagden druk kookt, verkrijgen, in hetwelk de temperatuur voor vele proeven en metingen voldoende gelijkmatig en standvastig is. Bedient men zich van nagenoeg zuivere gassen en ver-

[1]) DUFET. Bull. Soc. Minér. 8 p. 218.

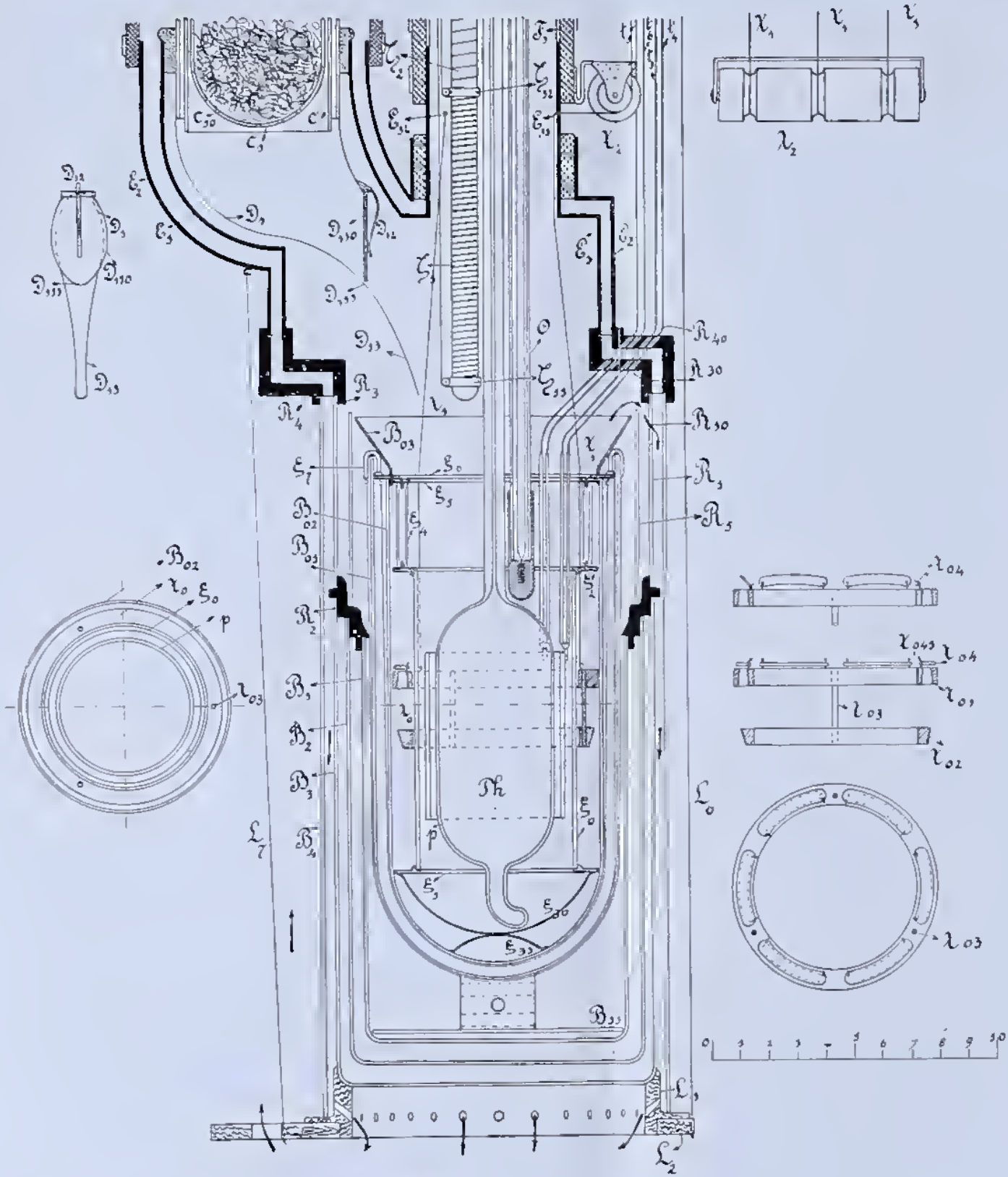
[2]) V. D. WILLIGEN. Arch. Mus. Teyler III. 1. p. 55.

[3]) BOREL, C. R. 128, p. 1095.

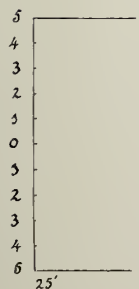


H. KAMERLINGH ONNES. Methoden en hulpmiddelen in gebruik bij het Cryogeen Laboratorium. III. Het verkrijgen van baden van zeer gelijkmatige en standvastige lage temperatuur in den cryostaat.

PLAAT II.



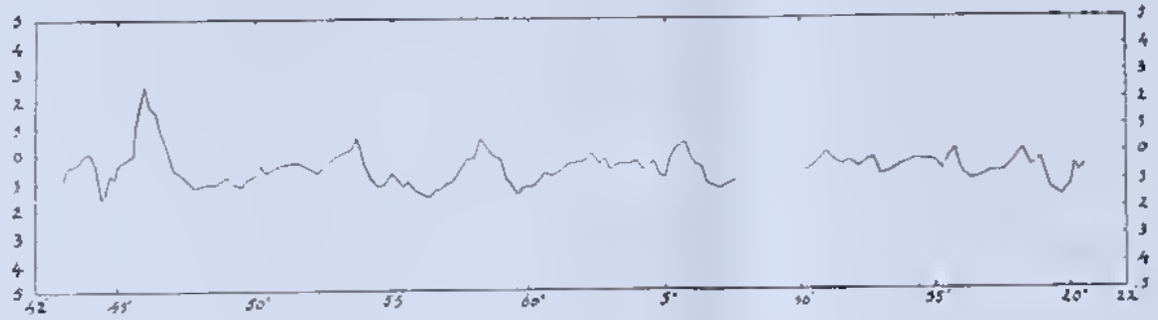
H. KAMERLI
baden

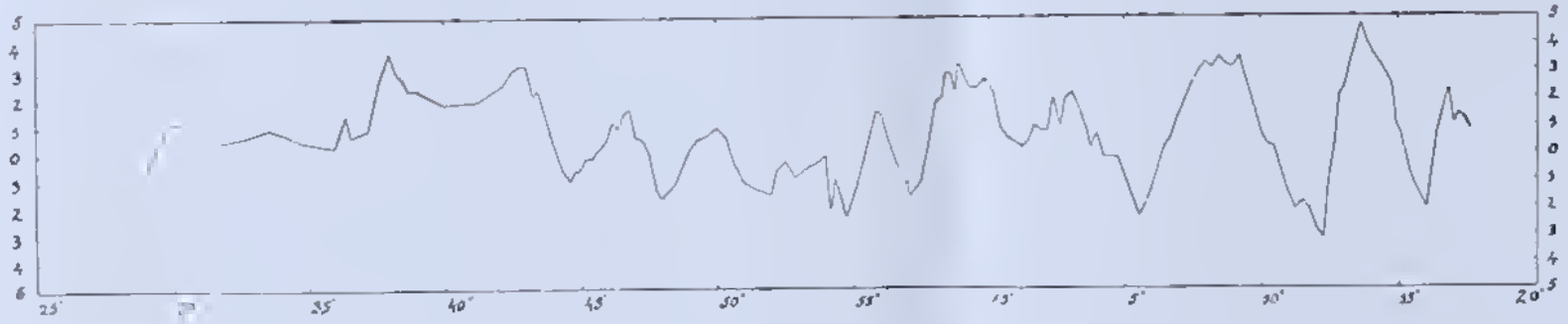


Verslagen c

H. KAMERLINGH ONNES. Methoden en hulpmiddelen in gebruik bij het Cryogeen Laboratorium. III. Het verkrijgen van baden van zeer gelijkmatige en standvastige lage temperatuur in den cryostaat.

PLAAT III.





dicht men het verdampte gas telkens weer met compressie-inrichtingen, die, zooals de in Med. N°. 14 Dec. '94, Med. N°. 53 § 3 Sept. '99 en Med. N°, 54 Jan. 1900 beschrevene, aan de zuiverheid van het gas geen afbreuk doen, dan kan men het bad onderhouden zoolang men dit wenscht. Vacuumglazen zijn daarbij niet noodig, (zoodat men dergelijke cryostaten voor meettoestellen van elke afmeting kan bouwen,) en bewerkingen in het bad kunnen evenals het bijschenken van het vloeibaar gemaakte gas door kijkglazen worden gevolgd.

Aanleiding tot het beschrijven van den cryostaat in den in Med. N°. 51, Sept. '99 behandelden vorm — een vorm, waarbij de afschenkinrichting en het bad ieder meer op zichzelf staan, zal eerlang beschreven worden — bood de mededeeling van de uitkomsten verkregen voor de dielectrische constanten van vloeibare gassen. (Med. N° 52, Oct. '99). Bij deze metingen kwam het telkens slechts op eene temperatuur (—90° of —182°) aan. Bij verschillende andere metingen echter heeft een eenmaal in den cryostaat gedompeld meettoestel het geheele gebied van temperaturen tusschen — 23° (kookpunt van chloormethyl onder gewonen druk) en — 210° (stikstof onder verlaagden druk) doorloopen met behulp van in den cryostaat achtereenvolgens afgeschonken chloormethyl, stikstofoxydule, ethyleen, methan, zuurstof en stikstof.

Eene beschrijving van de sedert geruimen tijd aangebrachte verbeteringen bij dezen cryostaat, waardoor met behoud van de zooeven genoemde voordeelen een veel grootere gelijkmatigheid en standvastigheid van temperatuur verkregen werd, is thans noodig geworden voor de beoordeeling van de nauwkeurigheid der temperatuuropgaven in de uitkomsten van verschillende metingen, bij welke van deze verbetering partij getrokken is en die in de eerstvolgende mededeelingen behandeld zullen worden. Ik noem o.a. die, welke betrekking hebben op de isothermen van tweeatomige gassen (Med. N°. 69, Mrt. 1901 en Med. N°. 78, Mrt. 1902), en de vergelijking van den platinaweerstandsthermomether met den waterstofthermometer (Med. N°. 77 Febr. '02), bij deze beschrijving schijnt het mij wenschelijk, evenals in Med. N°. 51, het gebruik van den cryostaat door een bepaald voorbeeld toe te lichten. Ik kies als zoodanig de vergelijking van den waterstofthermometer met den weerstandsthermometer, waarbij tevens een thermo-element in het bad gedompeld was.

Pl. I stelt den cryostaat en eenige der hulptoestellen op schaal, de verbindingen schematisch voor. Zij is op kleinere schaal uitgevoerd dan Pl. I van Med. N°. 51, Sept. '99, — welke ik mij bij de volgende beschrijving steeds naast de nu gegeven teekeningen geraadpleegd denk, — doch voldoende om de geheele inrichting te overzien,

en eenige der wijzigingen duidelijk te maken. Terwijl dan Pl. I van Med, N°. 51 kan dienen om details van het niet gewijzigde na te gaan, is van het met streepstippellijn op Pl. I van deze Meded. N°. 83 afgegrensde deel in Pl. II eene detailteekening voor zoover deze bij de bespreking der nieuwe inrichtingen nog noodig was, gegeven. De aansluiting van de in Pl. I geteekende toestellen aan eene circulatie van gas kan door Pl. IV van Med. N°. 51, Sept. '99 worden toegelicht. Wat de vergelijking van den platina-p en waterstofthermometer Th betreft, verwijs ik voor de aansluiting aan de verdere toestellen op Med. N°. 77 § 3. Wat die van het thermo-element Θ betreft moet ik voorloopig nog op de zeer schematische teekening Pl. I bij Med. N°. 27, Mei en Juni '96 verwijzen, de mededeeling van eenige uitkomsten, bij welke de temperaturen met een thermo-element worden bepaald, zal weldra aanleiding geven om belangrijke nadere verbeteringen in het gebruik der thermo-elementen te beschrijven.

Behalve de drie zooevengenoemde meettoestellen komt op Pl. I en II nog voor een correctiethermometer, ζ. Met de inrichting van den cryostaat zelf heeft deze niet uit te staan. Hij dient in ons geval om de gemiddelde temperatuur van de capillair van den waterstofthermometer en in 't algemeen om de gemiddelde temperatuur van dergelijke, zich in hetzelfde deel van den cryostaat bevindende deelen van meettoestellen, aan te geven. Op een glazen staaf zijn daartoe twee spiralen van platinadraad gewonden, de een ζ_2 voor het deel van de staaf, waarlangs de temperatuur langzaam, de andere ζ_1 voor dat, waarlangs de temperatuur snel verandert. De weerstand dier spiralen kan met behulp van de toeleidingsdraden ζ_{00}, verbonden aan de contactplaatsen ζ_{11}, ζ_{12} en ζ_{21} en naar buiten geleid door het buisje ζ_{01}, worden bepaald.

§ 2. In de eerste plaats hebben wij thans eenige kleine veranderingen in den cryostaat te vermelden, welke niet in verband staan met het gelijkmatig en standvastig houden van de temperatuur.

De straal van het bij a Pl. I toegelaten vloeibaar gemaakte gas, wordt door de kraan h_6 en het filter f — deel uitmakende van een kraanstuk, dat gelijk in Med. N°. 51 beschreven is met S_1 bij S_3 uit den cryostaat gelicht kan worden, en ook wel vervangen wordt door een overhevelings-buis, of een afstroom-capillair met kraan buiten den cryostaat — gericht tegen een glazen wand, van waar het langs de afschenktuit D_1 in het bad stroomt, in dit geval een dubbel beker, $B_{01}B_{02}$ (Pl. I en II) geplaatst in de bekers B_1, B_2, B_3, van Pl. I, Med. N°. 51. Men volgt de uitspreiding van den straal over den wand door de vensters V_1, het vullen van het bad door de vensters V_2. Het

filter f dient voornamelijk om te voorkomen, dat juist op de plaats waar de straal het glas raakt zich ondoorzichtig stof uit de toeleidingsbuis (koperoxyde etc.) afzet. In verscheidene gevallen bleek het echter, dat niettegenstaande de zorg aan het zuiveren besteed, zich uit het vloeibare gas zelf, als het onder den druk in den cryostaat verdampt, bij die temperatuur vaste, opgeloste stof afscheidde, die het bad troebel maakte. Daarom werd dan, met afwijking van Med. N°. 51, een glazen filterbeker C_1 (Pl. I en II), met talrijke openingen C_{10} (Pl. II) in den bodem, aan de regenerator-spiraal b (Pl. I Med. N°. 51) opgehangen en op den bodem van dezen beker glaswol gebracht. Dit filter kan met het kraanstuk S_6 uit den cryostaat worden gelicht.

Bij de in Med. N°. 51 beschreven inrichting volgt al het gas, dat sedert de vloeistof uit de kraan trad gevormd werd, denzelfden door de pijltjes op Pl. I Med. N°. 51 aangegeven weg. Bij de thans beschrevene volgt het gas, dat het eerst, bij het volschenken van het bad, verdampt, en dat hetwelk verder zich uit het bad ontwikkelt, in hoofdzaak een verschillenden weg. In afwijking van Meded. N°. 51 is nl. een klep D_{110} met veer D_{12} aangebracht, die de opening van de afschenktuit D_1 voor gas nagenoeg afsluit, doch vloeistof langs eene kleine opening D_{111} door de goot D_{13} laat afvloeien. Stroomen nu de eerste zeer groote gashoeveelheden uit de kraan, dan dienen deze om op de in Med. N°. 51 aangegeven wijze (de pijltjes van Pl. I zou men aan Pl. I van Med. N°. 51 kunnen ontleenen) de gezamenlijke bekers en den geheelen cryostaat af te koelen, tenzij de toevoer zoo groot wordt, dat de klep D_{111} zich opent en het gas ook door de opening R_{10} in den ring R_1 Pl. II wegstroomt. Vormt later het gas zich in den beker B_{01} zoo vindt dit de klep D_{111} gesloten en ontwijkt het enkel door de opening R_{10} volgens den op Pl. II door pijltjes aangegeven weg, zoodat het alleen nog dient om de onmiddellijke omgeving van het bad tegen warmtetoevoer te beschutten.

Van zeer ondergeschikte beteekenis is het verschil in vorm van de ringen R_3 en R_4 in Pl. II en in Pl. I. Med. N°. 51. Het vindt gereedelijk zijne verklaring in den wensch bij de opstelling van de thans besproken meettoestellen zooveel mogelijk gebruik te maken van de deelen, die bij de proeven, opwelke med. N°. 51 betrekking had, gediend hadden. In dat geval nu kon het bad ten opzichte van de buis F_1 excentrisch opgesteld zijn, terwijl thans eene centrische opstelling gewenscht was. Aan bestaande afmetingen van toesteldeelen is het ook te wijten, dat bij de thans beschreven proeven het bad iets te hoog ten opzichte van de kijkglazen, V_2 geplaatst moest worden, wat natuurlijk, zoo men geheel vrij geweest was bij de constructie gemakkelijk te vermijden was geweest.

Tot meerdere beschutting van het bad tegen warmtetoevoer dient de bij de inrichting van Med. N°. 51 niet aanwezige glazen ring R_5. Hij is evenals de andere bekers en glascylinders B_1, B_2, B_3, B_4, B_{01}, B_{02}, van binnen en buiten verzilverd, de laatste met uitzondering telkens van een verticale strook in breedte ongeveer overeenkomend met den weerstandsthermometer p.

De conische rand B_{01} is los geplaatst op den beker B_{01}. Kookt de vloeistof op zoo vloeit zij langs den trechterwand terug in B_{01} wordt echter wanneer B_{01} reeds tot den rand gevuld is nog meer bijgeschonken dan gaat deze overtollige vloeistof in den beker B_{02} over, welke beker voor men tot eene meting overgaat eveneens gevuld wordt.

Wil men de omgeving van het bad sterk afkoelen, zoo schenkt men ook nog de bekers B_1, B_2, B_3 vol. Intusschen moet men niet uit het oog verliezen, dat zoo dit geschied is, verdamping onder lagen druk zoolang er nog vloeistof in de buitenste bekers is, een vacuumpomp van groot vermogen vordert.

Het bad zelf verdampt slechts langzaam. In plaats van de dubbele bekers B_{01} B_{02} zou men een vacuumglas kunnen nemen om nog geringere verdamping te verkrijgen. Dit is ook wel geschied (verg. § 3). Het is echter moeilijk zich vacuumglazen te verschaffen van de vereischte afmeting en zoo zuiver op maat afgewerkt als voor een richtige werking van den nader te beschrijven roerder noodig is. Ook loopen fijne in het bad gedompelde meettoestellen het gevaar, dat een vacuumglas wel eens springt.

§ 3. Om het doel van de in de volgende §§ te beschrijven inrichtingen in het licht te stellen schijnen mij de volgende uitweidingen geschikt.

Bespreken wij eerst de verdeeling van de temperatuur in het bad. Reeds wanneer de vloeistof regelmatig kookt vindt men in de onderste lagen in overeenstemming met den hydrostatischen druk een hoogere temperatuur dan in de bovenste. Treedt nu, gelijk bij veel verlaagde druk, zoo men niet kunstmatig het koken te weeg brengt, in den regel geschiedt, verdamping van het oppervlak in plaats van koken, zoo kan de temperatuur in de bovenste lagen van het bad belangrijk dalen beneden die in de onderste. Als de vloeistof dan plotseling opkookt, zooals steeds zal geschieden, wanneer men niet krachtig roert, dan komt in de temperatuurverdeeling in het bad en derhalve in de temperatuur van een daarin geplaatsten meettoestel een onverwachte verandering. Bij metingen als waarmede wij ons thans bezighouden, kunnen dergelijke onregelmatigheden en schom-

melingen naar plaats en tijd in de temperatuur van het bad niet worden toegelaten.

Van de verschillende methoden om plotseling opkoken te verhinderen is het te weeg brengen van kleine gasbelletjes door het sterk galvavisch verhitten van een korten weerstand (kookdraad) wel de meest eenvoudige. Wanneer echter onder de achtereenvolgens in den toestel te brengen gassen ook brandbare voorkomen, en de mogelijkheid van het ontstaan van een ontplofbaar mengsel met lucht dus niet uitgesloten is, is de toepassing van dit hulpmiddel niet zonder gevaar. Ook kan het bezwaren medebrengen, dat bellen van hoogere temperatuur langs deelen van den meettoestel strijken.

Men leidt verder om het koken te weeg te brengen veelal een gasstroom door de vloeistof, welke gasstroom echter het bezwaar heeft van het verdampte gas te verontreinigen. Om aan dit bezwaar tegemoet te komen heb ik een stroom van het gas zelf door het bad gevoerd. Dit middel werd bijv. toegepast om in den zooeven genoemden (slot van § 2) vacuumbeker de kookvertraging te vermijden en tevens het bad door den stroom van gasbellen in flinke beroering te brengen. Doch ook aan dit hulpmiddel zijn verschillende bezwaren (meestal voortvloeiende uit condensatieverschijnselen in het toeleidingsbuisje of te hooge temperatuur der gasbellen) verbonden, die mij de voorkeur doen geven aan de in § 4 beschreven inrichting.

Wanneer echter de gelijkmatigheid van temperatuur over het bad ook al verkregen was, zou toch wanneer de cryostaat op de in Med. N°. 51 bedoelde wijze gebruikt wordt, niet aan de eischen van zeer nauwkeurige metingen voldaan zijn. Er blijft nog een systematische geregelde stijging van de temperatuur over, omdat het gebruikte gas nimmer geheel zuiver is, en het meer permanente deel het eerst verdampt. Voor het geval dat de meettoestellen meer tijd noodig hebben om de temperatuur van het bad aan te nemen, dan waarin de temperatuur zooveel verandert als de met het oog op de nauwkeurigheid der waarnemingen toegelaten onzekerheid van de temperatuur bedraagt, zijn nauwkeurige uitkomsten zonder verdere hulpmiddelen niet te verkrijgen.

§ 4. Wij kunnen thans overgaan tot de beschrijving der inrichtingen, die het eigenlijk onderwerp van deze mededeeling uitmaken. De gelijkmatigheid van de temperatuur in het bad wordt verkregen door roeren. De roerder χ_0 is aangebracht concentrisch met het bad, waardoor de ruimte voor het opnemen van meettoestellen, van welke ruimte de roerder (als in Med. N°. 27, Mei en Juni '96 Pl. III) door een beschermingscylinder ξ_0 gescheiden is, op de in het algemeen meest voordeelige wijze beschikbaar blijft (verg. de figuur links op

Pl. II). De bovenste ring χ_{01} is voorzien van klepjes χ_{04} rustende op openingen van denzelfden vorm. Beweegt de roerder in de cylindervormige ruimte tusschen ξ_0 en B_{02} dan sluiten de klepjes zich bij opwaartsche en openen zij zich bij nederwaartsche beweging. De opwaartsche beweging wordt verkregen met behulp van de draadjes χ_1, de neerwaartsche door het eigen gewicht van den roerder, die daartoe met behulp van de stijltjes χ_{03} bezwaard is met den massieven ring χ_{02}. De behoefte aan een snellere beweging van den roerder als op deze wijze verkregen werd, waarvoor dan een constructie met stangetjes in plaats van draadjes noodig zou zijn, deed zich nog niet gevoelen. De scharnierbeweging der klepjes geschiedt langs gekromde pinnetjes χ_{041}. De volledige doorsnede van den roerder rechts op Pl. II geeft de klepjes zooals zij zich gesloten, de doorsnede van χ_{01} daarboven zooals zij zich geopend vertoonen. Bij het op en neer bewegen van den roerder en het ontwijken van dampbellen maakt hun beweging den indruk van die van de vinnen van een visch.

Van groot belang is het volkomen loodrecht op en neer bewegen van den ring en de zuiver verticale stand van den beschermingscylinder ξ_0 en den beker B_{02}, daar met het oog op de gewenschte werking der klepjes tusschen den roerder en de cylinderwanden slechts een enge ruimte mag overblijven.

De beschermingscylinder ξ_0 wordt tusschen 2 met uithollingen voorziene ringen ξ_1 en ξ_2 opgesloten, waarvan de bovenste met glasbuisjes ξ_4 steunt tegen de ring ξ_5. Door de werking van de veer ξ_{31} en den boog ξ_{30} wordt deze ring tegen den ring ζ_6 gedrukt, waaraan de beker B_{02} met geslepen bovenrand door koordjes vastgesnoerd is. Aan dezen ring ξ_6 zijn tevens bevestigd de haakjes, ξ_7, tegen welke de bovenrand van den beker B_{01} door koordjes aangedrukt wordt. Op deze wijze is eene cylindrische ruimte voor de pompbeweging van den roerder afgesloten.

Het was raadzaam de geheele ruimte, die de buis F_1 aanbood, en die overeenkomt met de voor een meettoestel beschikbare ruimte in het bad, voor het doorlaten van een meettoestel vrij te laten. Derhalve zijn de draadjes χ_1, zeer dunne met staal omsponnen zijden koordjes, door 3 openingetjes E_{51} in het dekstuk E van het bad en vervolgens over een katrolas χ_2 met drie groeven geleid naar een trekstuk χ_3, dat door een enkelen draad, geslagen om de katrolletjes χ_4 en χ_5, bewogen wordt. Het trekkoordje moet van buiten de kast af bewogen worden, terwijl een volkomen luchtdichte sluiting moet blijven bestaan. Dit wordt verkregen door het door een caoutchouc buisje χ_{61} te leiden, dat bij χ_{60} luchtdicht op de cryostaatkast sluit en waarin het draadje bij χ_{62} luchtdicht bevestigd is. Om het

caoutchoucbuisje is een dunne staaldraadspiraal gewonden. De wanden van het buisje bieden op deze wijze een voldoenden weerstand tegen den dampkringsdruk om dichtzuigen voor 't geval, dat in den cryostaat een lagen druk heerscht, te voorkomen, terwijl zij toch rekbaar genoeg blijven om het koordje in zijn beweging te volgen. Met behulp van het wieltje χ_7 wordt dan een regelmatige op- en neerwaartsche beweging van den roerder verkregen.

§ 5. Een standvastige temperatuur wordt verkregen door telkens den druk, waaronder de vloeistof in het bad verdampt, in te stellen volgens de aanwijzing van een met het bad concentrischen weerstandsthermometer p. De laatste vormt een wezentlijk deel van den thans beschreven cryostaat. De diameter er van bepaalt de grootste dwarsafmeting van meettoestellen, die in het bad gedompeld kunnen worden en dient dus, gelijk hier het geval is, overeen te komen met dien van de buis F_1. Van de constructie van dezen thermometer is met het oog op de vergelijking er van met den waterstofthermometer reeds een beredeneerde beschrijving in meergemelde Meded. N°. 77 door B. Meilink gegeven. De toeleidingsdraden worden langs openingen R_{30}, R_{40} Pl. II in de ebonietringen R_3 en R_4 door de stop in de afvoerbuis T_{11} Pl. I naar buiten gevoerd. Zij zijn op Pl. I en II met dezelfde letters voorzien als op de plaat bij Med. N°. 77.

Is het bad op de gewenschte temperatuur gebracht, zoo stelt men den galvanometer in de brug van Wheatstone, die tot het meten van den weerstand van p dient, op 0 door geschikte weerstanden in te schakelen. Zoodra de afwijkingen van den galvanometer daartoe aanleiding geven wordt een sein gezonden aan den helper, die den druk in den cryostaat regelt, om dezen druk te verhoogen of te verlagen, waardoor de temperatuur van het bad stijgt of daalt. De inrichtingen, die hierbij dienen, worden aangegeven in Pl. I, waar de afzonderlijke toestellen op schaal, de verbindingen schematisch zijn aangegeven, (men vergelijke Med. N°. 51 Pl. IV). De helper heeft tot zijn dienst den oliemanometer X_9, die met behulp van het kraanje X_{90} en bij geopend kraantje X_{91} langs X_1 en X_2 (verg. Pl. I Med. N°. 51) in verband gebracht wordt met den cryostaat. Sluit men het kraantje X_{91} zoo zijn verder de drukveranderingen in den cryostaat, aangegeven door het drukverschil met de in het reservoir X_{92} tijdelijk afgesloten hoeveelheid gas, door de beweging van de olie zeer nauwkeurig te volgen. Worden door de een of andere oorzaak de drukveranderingen aanzienlijk, wil men het regelen staken, of tot een anderen druk overgaan, zoo voorkomt het openen van het kraantje X_{91} het overstorten van olie. De drukveranderingen in den cryostaat

krijgt men door de fijne kranen Y_{43} en Y_{42} aan de regelleiding Y_{41} meer of minder te openen. Twee gevallen zijn hier te onderscheiden. Werkt men bij gewonen druk dan kan men gewoonlijk volstaan met den cryostaat op een iets hoogeren druk dan die van de atmosfeer in te stellen en door de kraan Y_{42} in verband te brengen met een gashouder *Gaz.* of daarvan weder af te sluiten, al naar dit noodig blijkt; door den veiligheidstoestel van groote capaciteit Y_5 ontwijkt het gas uit den cryostaat, zoodra de druk een voor den toestel aangenomen grens overschrijdt. Werkt men onder verlaagden druk, zoo wordt de cryostaat nadat de verlangde drukverlaging met de zuigpomp der circulatie *Exh.* 1 verkregen is van deze afgesloten en door kraan Y_{43} in verband gebracht met de alsdan op lageren druk gestelde zuigpomp aan *Exh.* 2., als hoedanig natuurlijk soms ook dezelfde zuigpomp als bij *Exh.* 1 kan dienen. De geleidelijkheid der verdamping wordt bevorderd door de verbinding met een op verlaagden druk gebracht reservoir, *Vac.* Pl. I. Neemt men een reservoir van grooten inhoud zoo kan men ook zonder zuigpomp werken, hetgeen van belang kan zijn wanneer men bij de metingen trillingen wenscht te vermijden. Zoo werd bij het bad van stikstof onder verlaagden druk bij *Exh.* 1 aan de leiding verbonden de hulpcompressie-pomp van Meded. N°. 54 Pl. VII en diende als vacuumreservoir de vermelde ketel van 5 M³. (in Med. N°. 14 § 10) die vooraf langs Y_{36} en Y_{37} luchtledig gepompt werd met een nader te beschrijven vacuumpomp van Burckhardt, verbonden aan de leiding bij *Exh.* 2.

Met een enkel woord zij hier nog vermeld op welke wijze gewoonlijk te werk gegaan wordt om een goed gevuld bad onder lageren druk te verkrijgen. Men schenkt een eerste maal den dubbelen beker B_{01}, B_{02}, of meerdere, B_1, B_2, B_3 vol bij gewonen druk en begint nu langs Y_{34}, terwijl alle andere kranen gesloten zijn, langzaam den druk te verlagen met behulp van de pomp, die gewoonlijk voor de circulatie dient, *Exh.* 1, waarbij opkoken vermeden wordt met behulp van de in § 4 beschreven roerinrichting. Is de verkregen druk bereikt zoo gelukt het in den regel niet door de kraan h_6 zoo weinig gas toe te laten, dat niet een oogenblik de cryostaat nagenoeg op gewone drukking terugkomt, althans ongewenschte groote drukschommelingen voorkomen. Daarom is het beter vóór het bijschenken Y_{34} te sluiten, en den cryostaat door Y_{35} met den gashouder in verband te brengen. Zoolang dan de beker B_{02} nog niet volgeschonken is, laat men het uit den cryostaat komende gas in den gashouder door Y_{35} ontwijken. Is de beker B_{02} gevuld, hetgeen blijkt doordat het niveau in B_{01} gaat stijgen, zoo begint men opnieuw (Y_{32} ge-

sloten V_{34} geopend) den druk te verlagen, wat gewoonlijk als men niet een vacuumpomp van groot vermogen gebruikt, eenigen tijd duurt. Men schenkt dan weder nieuw als voren bij, en herhaalt dit zoo noodig nog een paar malen. Wanneer de beker onder den gewenschten gereduceerden druk voldoende gevuld is, begint men den druk met het vacuum-reservoir zooals boven beschreven werd te regelen.

Op Pl. III zijn een paar grafische voorstellingen gegeven van het verloop van de temperatuur van het bad. De ordinaten stellen in centimeters den uitslag op de schaal van den galvanometer voor. De abscissen den tijd in minuten; Fig. 1 heeft betrekking op eene meting in methan bij gewonen druk; 1 cm. uitslag van den galvanometer komt ongeveer overeen met 0°,009. De leemte in de figuur wijst een magnetische storing aan. Fig. 2 heeft betrekking op zuurstof onder verlaagden druk; 1 cm. uitslag van den galvanometer komt overeen met 0°.005. Zij zijn ontleend aan bovengenoemde metingen van MEILINK.

De temperatuur, die bij de meting behoort, wordt met behulp van grafische voorstellingen, die zich over het geheele verloop der meting uitstrekken en uit welke de op Pl. III, afgedrukte stukken genomen zijn, bepaald. Voortdurend worden daartoe ongeveer twee keer per minuut de aflezingen van den galvanometer opgeteekend. Uit de verkregen grafische voorstelling wordt met den planimeter de gemiddelde ordinaat afgeleid, welk gemiddelde als de temperatuur van het bad gedurende de geheele meting wordt beschouwd.

Natuurkunde. — De Heer KORTEWEG doet eene mededeeling: „*Over plooipunten en bijbehoorende plooien in de nabijheid der randlijnen van het ψ-vlak van* VAN DER WAALS."

(Zal in het verslag der volgende vergadering verschijnen).

Voor de Boekerij worden aangeboden.

1° door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM de dissertatie van den Heer W. J. VAN HETEREN: „Onderzoekingen over Tinamalgamen"

2° door den Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN de dissertatie van den Heer ANT. PANNEKOEK: „Untersuchungen über den Lichtwechsel Algols", die den inhoud ervan mondeling toelicht.

Na resumtie van het behandelde wordt de Vergadering gesloten.

(8 Januari 1903).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 31 Januari 1903.

Voorzitter (waarn^{d}): de Heer D. J. KORTEWEG.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 514.

D. J. KORTEWEG: „Plooipunten en bijbehoorende plooien in de nabijheid der randlijnen van het ψ-vlak van VAN DER WAALS", p. 515 (met 1 plaat).

J. J. HALLO: „De waarde van enkele magneto-optische konstanten". (Aangeboden door den Heer P. ZEEMAN), p. 535.

J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: „Afleiding van de wet van WEBER uit de prikkelingswet". (Aangeboden door den Heer WINKLER), p. 539.

A. H. SIRKS: „Eenige verschijnselen, die met den loop der stroomlijnen in electrolyten in verband staan". (Aangeboden door den Heer LORENTZ), p. 543.

H. E. J. G. DU BOIS: „Over negatieve zelfinductie". (Aangeboden door den Heer VAN DER WAALS), p. 550.

A. P. N. FRANCHIMONT: „Over de zoogenaamde verbindingen van sulfonearboonzure zouten met neutrale zwavelzure esters", p. 555.

J. J. VAN LAAR: „Over het electromotorisch gedrag van amalgamen en legeeringen". (Aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 558.

J. J. VAN LAAR: „De smeltlijnen van tinamalgamen en legeeringen". (Aangeboden door den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM), p. 576.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Voorzitter stelt de vraag of met het oog op het gering aantal Leden dat ter vergadering is kunnen verschijnen, de zitting een week zal uitgesteld worden. In de statuten is echter nergens een minimum aantal leden genoemd, daarentegen is in het Reglement wel de bepaling opgenomen dat de vergadering der Natuurkundige Afdeeling zal gehouden worden op den laatsten Zaterdag der maand.

Hij meent dus dat het beter is de zitting te laten doorgaan. Niemand verklaart zich daartegen.

Ingekomen is een bericht van den Voorzitter dat hij door ongesteldheid is verhinderd ter vergadering te verschijnen, terwijl de H.H. LORENTZ, VAN BEMMELEN en J. A. C. OUDEMANS schriftelijk hunne afwezigheid hebben verontschuldigd.

Verder is ingekomen een schrijven van het Bestuur der Internationale Associatie der Akademiën, waarin wordt medegedeeld: 1°. dat de nieuw opgerichte „*British Academy for the promotion of historical, philosophical and philological studies*" wenscht toe te treden tot de Associatie, en 2°. dat verschillende vragen zich hebben voorgedaan waaromtrent het Bestuur de meening der deelnemende Akademiën zou wenschen te kennen; onder deze de belangrijke vraag omtrent de betrekking der Associatie ten opzichte van internationale wetenschappelijke ondernemingen, die niet van de Associatie zijn uitgegaan. Daarom wordt voorgesteld, dat de Associatie reeds in 1903 zou bijeenkomen en deze bijeenkomst niet zou wachten tot 1904 zooals oorspronkelijk was voorgesteld.

Dit schrijven is reeds in de Letterkundige Afdeeling ter sprake gebracht en de Letterkundige Afdeeling heeft gemeend, dat tegen het toetreden der *British Academy* tot de Internationale Associatie der Akademiën geen bezwaar bestaat, maar dat de overige punten waarover sprake is wel zouden kunnen worden uitgesteld of schriftelijk zouden kunnen behandeld worden. Daar dit ook de meening is der beide gedelegeerden van onze Akademie stelt de Voorzitter voor dat ook door de Natuurkundige Afdeeling aldus zal worden besloten. Niemand verklaart zich daartegen.

Nog is ingekomen een schrijven van het „Comité romain pour fêter le 25me anniversaire du P. ANGE SECCHI" met verzoek tot adhesie. Daar de Heer SECCHI op geenerlei wijze aan onze Akademie is verbonden geweest, kan de Akademie als zoodanig niet aan dat verzoek voldoen.

Het verslag der Geologische Commissie over 1902 wordt tot de volgende vergadering uitgesteld, evenzoo de mededeeling van den Heer SCHROEDER VAN DER KOLK.

Natuurkunde. — De Heer KORTEWEG doet eene mededeeling: *„Over plooipunten en bijbehoorende plooien in de nabijheid der randlijnen van het ψ-vlak van* VAN DER WAALS."

(Medegedeeld in de vergadering van 27 December 1903).

EERSTE BESCHRIJVENDE GEDEELTE.

1. Evenals in mijne *„Théorie générale des plis"* [1]) wensch ik bij dit opstel aan het betoogende gedeelte een beknopt overzicht der verkregen resultaten vooraf te doen gaan.

Zooals bekend is ligt op de randlijn $x = 0$ van het ψ-oppervlak van VAN DER WAALS: [2])

$$\psi = -MRT\log(v-b_x) - \frac{a_x}{v} + MRT\{x\log x + (1-x)\log(1-x)\} \quad . \quad (1)$$

alwaar:

$$a_x = a_1(1-x)^2 + 2\,{}_1a_2\,x(1-x) + a_2x^2 = a_1 + 2({}_1a_2 - a_1)x + (a_1 + a_2 - 2\,{}_1a_2)x^2, \quad . \quad . \quad (2)$$

$$b_x = b_1(1-x)^2 + 2\,{}_1b_2\,x(1-x) + b_2x^2 = b_1 + 2({}_1b_2 - b_1)x + (b_1 + b_2 - 2\,{}_1b_2)x^2, \quad . \quad . \quad (3)$$

alleen dan, maar dan ook altijd, een plooipunt wanneer de temperatuur T overeenstemt met de kritische T_k der hoofdstof. Dit plooipunt valt dan samen met het kritische punt der hoofdstof voor hetwelk $v = 3\,b_1$ en dat wij in onze figuren steeds met de letter K zullen aanwijzen even als het plooipunt zelve met de letter P.

Verandert nu de temperatuur dan zal het plooipunt en de daarbij behoorende plooi zich in het algemeen op twee geheel verschillende wijzen kunnen gedragen. Het zal namelijk *òf*, zooals op fig. 1 der uitslaande plaat, waarop (v, x) projecties van randgedeelten van het ψ-vlak zijn voorgesteld, door de vier *eerste* gevallen wordt aangegeven, bij *verhooging* van temperatuur de randlijn naar de binnenzijde, dus op het oppervlak tredende, verlaten, om bij *verlaging* van temperatuur van het oppervlak te verdwijnen, *òf* het zal, zooals in de vier *laatste* gevallen dier figuur, juist bij *verlaging* het oppervlak betreden om het daarentegen bij *verhooging* te verlaten.

---

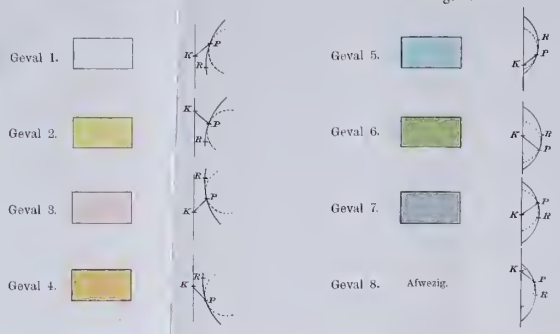
[1]) Archives Neérlandaises, T. 24 (1891) p. 295—368: La théorie générale des plis et la surface ψ de VAN DER WAALS dans le cas de symétrie. Zie aldaar p. 320—368.

[2]) Wij kiezen hier de vergelijking van het ψ-vlak zooals zij oorspronkelijk door VAN DER WAALS is afgeleid, dus zonder de empirische correcties die noodig schijnen om de uitkomsten quantitatief beter met de experimenteele gegevens in overeenstemming te brengen. Zoo is dus bijv. a_x als onafhankelijk van de temperatuur beschouwd en alle hier medegedeelde uitkomsten en formules berusten op deze onderstelling. Het zoude niet moeilijk geweest zijn met zulke empirische correcties rekening te houden, zooals trouwens door VERSCHAFFELT en KEESOM in hunne straks aan te halen verhandelingen is geschied, ten koste echter natuurlijk van de overzichtelijkheid der uitkomsten, waarom het mij beter scheen daarvan althans voorloopig af te zien.

ZIJDE DER GROOTE VOLUMINA.
Temperatuur even *boven* de kritische van het hoofdbestanddeel.

ZIJDE DER GROOTE VOLUMINA.
Temperatuur even *beneden* de kritische van het hoofdbestanddeel.

Fig. 1.



De figuren hebben betrekking op het v, x diagram.

K is het kritisch punt van het hoofdbestanddeel.

P het plooipunt.

R het kritisch raakpunt.

KP geeft de richting aan der plooipuntslijn.

De connodale lijn is getrokken.
De spinodale gestippeld.

Fig. 2.

Natuurkunde. — De Heer KORTEWEG doet eene mededeeling: „*Over plooipunten en bijbehoorende plooien in de nabijheid der randlijnen van het ψ-vlak van* VAN DER WAALS."

(Medegedeeld in de vergadering van 27 December 1903).

EERSTE BESCHRIJVENDE GEDEELTE.

1. Evenals in mijne „*Théorie générale des plis*" [1]) wensch ik bij dit opstel aan het betoogende gedeelte een beknopt overzicht der verkregen resultaten vooraf te doen gaan.

Zooals bekend is ligt op de randlijn $x = 0$ van het ψ-oppervlak van VAN DER WAALS: [2])

$$\psi = -MRT\log(v-b_x) - \frac{a_x}{v} + MRT\{x\log x + (1-x)\log(1-x)\} \quad . \quad (1)$$

alwaar:

$$a_x = a_1(1-x)^2 + 2\,{}_1a_2\,x(1-x) + a_2\,x^2 = a_1 + 2({}_1a_2 - a_1)x + (a_1 + a_2 - 2\,{}_1a_2)x^2, \quad . \quad . \quad (2)$$

$$b_x = b_1(1-x)^2 + 2\,{}_1b_2\,x(1-x) + b_2\,x^2 = b_1 + 2({}_1b_2 - b_1)x + (b_1 + b_2 - 2\,{}_1b_2)x^2, \quad . \quad . \quad (3)$$

alleen dan, maar dan ook altijd, een plooipunt wanneer de temperatuur T overeenstemt met de kritische T_k der hoofdstof. Dit plooipunt valt dan samen met het kritische punt der hoofdstof voor hetwelk $v = 3\,b_1$ en dat wij in onze figuren steeds met de letter K zullen aanwijzen even als het plooipunt zelve met de letter P.

Verandert nu de temperatuur dan zal het plooipunt en de daarbij behoorende plooi zich in het algemeen op twee geheel verschillende wijzen kunnen gedragen. Het zal namelijk *òf*, zooals op fig. 1 der uitslaande plaat, waarop (v, x) projecties van randgedeelten van het ψ-vlak zijn voorgesteld, door de vier *eerste* gevallen wordt aangegeven, bij *verhooging* van temperatuur de randlijn naar de binnenzijde, dus op het oppervlak tredende, verlaten, om bij *verlaging* van temperatuur van het oppervlak te verdwijnen, *òf* het zal, zooals in de vier *laatste* gevallen dier figuur, juist bij *verlaging* het oppervlak betreden om het daarentegen bij *verhooging* te verlaten.

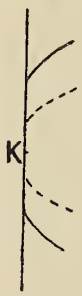
---

[1]) Archives Néerlandaises, T. 24 (1891) p. 295—368: La théorie générale des plis et la surface ψ de VAN DER WAALS dans le cas de symétrie. Zie aldaar p. 320—368.

[2]) Wij kiezen hier de vergelijking van het ψ-vlak zooals zij oorspronkelijk door VAN DER WAALS is afgeleid, dus zonder de empirische correcties die noodig schijnen om de uitkomsten quantitatief beter met de experimenteele gegevens in overeenstemming te brengen. Zoo is dus bijv. a_x als onafhankelijk van de temperatuur beschouwd en alle hier medegedeelde uitkomsten en formules berusten op deze onderstelling. Het zoude niet moeilijk geweest zijn met zulke empirische correcties rekening te houden, zooals trouwens door VERSCHAFFELT en KEESOM in hunne straks aan te halen verhandelingen is geschied, ten koste echter natuurlijk van de overzichtelijkheid der uitkomsten, waarom het mij beter scheen daarvan althans voorloopig af te zien.

En met dit verschillend gedrag van het plooipunt zal noodzakelijk een verschillend gedrag der connodale en spinodale lijnen gepaard gaan. Deze zullen toch bij temperatuurs*verlaging* steeds de randlijn moeten gaan snijden, de connodale in de raakpunten der dubbelraaklijn van de randlijn, de spinodale in hare beide buigpunten, om daarentegen bij temperatuurs*verhooging* boven de kritische temperatuur der hoofdstof die randlijn geheel los te laten. In verband daarmede keeren zij in de vier eerste gevallen van fig. 1 hare bolle zijden, in de vier laatste hare holle zijden naar de randlijn $x = 0$, zooals dat op de figuur nader aangegeven is, waar de connodale lijnen door getrokken, de spinodale door gestippelde lijnen zijn aangeduid.

Fig. *a*.



Bij temperatuurs*verlaging* ontstaat dan in de vier eerste gevallen steeds eene figuur zooals hier nevens op Fig. *a* schematisch is aangegeven. Bij temperatuurs*verhooging* verdwijnen daarentegen in de vier laatste gevallen de spinodale en connodale lijnen, gelijktijdig met het plooipunt zelf, van het oppervlak.

Behalve op dit zoozeer verschillend gedrag, scheen het echter wenschelijk nog op twee andere omstandigheden acht te slaan. *Vooreerst* op de richting der raaklijn in het plooipunt, of deze namelijk, verlengd naar de zijde der groote volumina, naar de *binnen*zijde van het ψ-vlak overhelt, zooals in de gevallen 1, 2, 5 en 6 van fig. 1, dan wèl, zooals in de overige vier gevallen, naar de *buiten*zijde. Daarvan toch is het afhankelijk welke der beide soorten van retrograde condensatie zich eventueel zal voordoen [1]). *Daarnevens* echter ook op de vraag of het plooipunt het ψ-vlak betredende, hetzij dan bij verhooging of bij verlaging van temperatuur, zich naar de zijde der grootere volumina begeven zal als in de gevallen 1, 3, 5 en 7, dan wel, als in de overige gevallen, naar die der kleinere, waarbij dan nog op te merken valt dat de lijn KP in fig. 1 der uitslaande plaat overal opgevat kan worden als eene kleine koorde der plooipuntslijn van het v, x-diagram en derhalve de aanvankelijke richting dier lijn aangeeft, zooals zij uit het punt K vertrekt.

De drie verschillende alternatieven, die wij op deze wijze onderscheiden hebben, geven nu aanleiding tot de acht gevallen in fig. 1 voorgesteld en wij kunnen ons de vraag stellen waarvan het afhangen zal welk dezer acht gevallen zich bij een gegeven hoofdstof

[1]) Zie over deze beide soorten van retrograde condensatie bijv. het opstel van VAN DER WAALS: „Statique des fluides (Mélanges)" in Tome I der „Rapports présentés au congrès international de physique, réuni à Paris en 1900", aldaar p. 606—609.

met gegeven bijmengsel voordoen zal; natuurlijk voor zooverre met genoegzame benadering de voorwaarden vervuld zijn waarop de afleiding der vergelijking (1) van VAN DER WAALS berust.

2. Het antwoord op deze vraag is vervat in de graphische voorstelling van fig. 2. Het blijkt namelijk dat uitsluitend de grootheden $\frac{{}_1a_2}{a_1} = \varkappa$ en $\frac{{}_1b_2}{b_1} = \gamma$, die ook reeds in mijne bovengenoemde „*Théorie générale des plis*" eene hoofdrol hebben gespeeld, het geval bepalen dat optreden zal.

In overeenstemming daarmede is nu in fig. 2 der uitslaande plaat eene $\varkappa$- en eene γ-as aangebracht en zijn door verschillende nummers en kleuren de velden onderscheiden waar de punten gelegen zijn, wier $\varkappa$- en γ-waarden tot het optreden van elk dier gevallen aanleiding geven.

Zoo wijst bijv. het witte veld 1 de $\varkappa$- en γ-waarden aan voor welke het plooipunt bij *rijzende* temperatuur het ψ-oppervlak betreedt, zich voortbewegende, van uit K, naar de zijde der groote volumina, terwijl uit zijne ligging op de connodale lijn rechts boven het kritische raakpunt R (voor hetwelk de raaklijn aan de connodale lijn met de randlijn evenwijdig loopt) op de bekende wijze kan worden afgeleid dat de retrograde condensatie eventueel zal zijn van de tweede soort (d. i. met tijdelijke dampvorming) en tevens, dat daarbij de tijdelijke dampphase een grooter gehalte aan bijmengsel bezitten zal dan de blijvende dichtere phase.

Evenzoo geeft het blauwe veld 5 de $\varkappa$- en γ-waarden aan voor welke het plooipunt bij temperatuurs*verlaging* het ψ-vlak betreedt, zich begevende naar de zijde der groote volumina; terwijl de retrograde condensatie zal zijn van de eerste soort en de tijdelijk gevormde dichtere phase een kleiner bijmengselgehalte vertoonen zal dan de blijvende.

3. Bij beschouwing dezer graphische voorstelling valt het nu al dadelijk op dat één der acht à priori te verwachten velden, het veld 8, ontbreekt. Hieruit volgt dat voor normale stoffen de combinatie van retrograde condensatie van de tweede soort en van een plooipunt dat het oppervlak bij dalende temperatuur betreedt om zich naar de zijde der kleine volumina te begeven, niet te verwachten is.

Al de overige zeven velden zijn daarentegen vertegenwoordigd op de graphische voorstelling.

4. Verder is opvallend het punt $\varkappa = 1, \gamma = 1$, alwaar niet minder

dan zes velden samenkomen. Dit vertegenwoordigt dan ook inderdaad een zeer bijzonder geval, namelijk dat waarbij de moleculen van het bijmengsel zich, èn wat volume èn wat attractie betreft, tegenover de moleculen der hoofdstof juist zoo gedragen alsof zij met deze laatste moleculen identisch waren.

Ware nu bovendien $a_2 = a_1$, $b_2 = b_1$, wat daarmede natuurlijk niet noodzakelijk gepaard gaat, dan is het gemakkelijk in te zien dat bij daling beneden de kritische temperatuur de plooi zich plotseling over de geheele breedte van het ψ-vlak vertoonen zonde.

Nu zal, wel is waar, iedere afwijking van deze gelijkheden $a_2 = a_1$, $b_2 = b_1$ eene zoodanige wijze van optreden beletten, maar het is duidelijk dat dan het juiste gedrag van plooipunt en bijbehoorende plooi van a_2 en b_2 zal afhangen, d. w. z. de eerste benadering waartoe de kennis van $\varkappa$ en γ voldoende is en die overal elders volstaat om ons dit gedrag tot op zekeren afstand van de randlijn te doen kennen, laat ons hier in den steek.

En ook reeds in de *nabijheid* der waardencombinatie $\varkappa = 1, \gamma = 1$ zal die eerste benadering meer dan overal elders, waar de uit haar afgeleide beschouwingen waarschijnlijk, althans in qualitatieven zin, binnen vrij ruime grenzen hunne geldigheid zullen behouden, beperkt zijn tot de onmiddellijke omgeving van het punt K en van de kritische temperatuur T_k der hoofdstof, terwijl daar buiten spoedig de invloed van a_2 en b_2 , van de eerste dezer grootheden vooral, zich voelbaar zal maken.

5. Alvorens vervolgens tot eene bespreking der grenslijnen tusschen de verschillende velden over te gaan, willen wij nog ter loops opmerken dat niet aan alle deelen der graphische voorstelling even groote beteekenis kan worden toegekend. Zoo heeft alles wat links van de γ-as gelegen is betrekking op negatieve waarden van ${}_1a_2$, d. w. z. op het geval dat de moleculen van hoofdstof en bijmengsel elkander zouden afstooten, wat wel niet voorkomen zal.

Evenzoo mogen de negatieve waarden van γ, dus van ${}_1b_2$, der punten beneden de $\varkappa$-as wel als van uitsluitend mathematische beteekenis worden opgevat. Mocht men de relatie ${}_1b_2 = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$, ook voor zeer ongelijke b waarden nog toepassen, dan zoude zelfs $\gamma > \frac{1}{2}$ moeten blijven en dus het gedeelte beneden de lijn $\gamma = \frac{1}{2}$ zijne physische beteekenis verliezen.

6. Wat nu de grenslijnen tusschen de verschillende gedeelten betreft, ontmoeten wij vooreerst de *parabolische grenslijn* die de blauw bevattende velden (blauw, groen, paarsch) van de overige afscheidt. Zij raakt de γ-as in het punt $x = 0$, $\gamma = \frac{1}{2}$. Hare vergelijking is:

$$(2\gamma - 3x + 1)^2 - 8(\gamma - x) = 0$$

of als wij, zooals ook voor de andere grenslijnen eenige vereenvoudiging geeft, den oorsprong verplaatsen naar het punt $\gamma = 1$, $x = 1$ en dus invoeren: $x' = x - 1$; $\gamma' = \gamma - 1$:

$$(2\gamma' - 3x')^2 - 8(\gamma' - x') = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Daarbij is dan overal binnen die parabool dus in de velden 5, 6, 7:

$$(2\gamma' - 3x')^2 - 8(\gamma' - x') < 0$$

en daarbuiten in de velden 1, 2, 3, 4:

$$(2\gamma' - 4x')^2 - 8(\gamma' - x') > 0.$$

Van de ligging binnen of buiten de parabool hangt het dus af of op het overeenkomstige ψ-vlak het plooipunt het oppervlak betreden zal bij temperatuurs*verlaging* of bij temperatuurs*verhooging* en of de connodale en spinodale lijnen hunne holle of hunne bolle zijden naar de randlijn keeren.

Fig. *b*.

Voor punten *op* de parabolische grenslijn is het bij de kritische temperatuur der hoofdstof in het punt K optredende plooipunt op dat oogenblik als een homogeen dubbelplooipunt te beschouwen. De projectie op het v, x-vlak ziet er dan uit als in nevensgaande fig. *b*.

Hoe de overgang tot dezen toestand geschiedt kan de hier volgende fig. *c* verduidelijken welke dezelfde projectie voorstelt voor eene temperatuur even beneden die der kritische van de hoofdstof voor het geval dat de x- en γ-waarden een punt aanwijzen nog juist gelegen in het groene veld 6, in de nabijheid der grenslijn met het geele 2.

Fig. *c*.

Vlak bij het plooipunt P bevindt zich hier reeds een tweede plooipunt P' 't welk spoedig bij verdere temperatuursverlaging met P tot samensmelting komt.

Nadert nu het punt in het groene veld steeds dichter tot de grenslijn met het geele, dan heeft die samensmelting al dichter en dichter bij de kritische temperatuur der hoofdstof en bij het punt K plaats. *Op* de

grens geschiedt dit in het punt K zelf. *Over* de grens, in het geele veld, komt de plooi van P geheel niet meer tot ontwikkeling en neemt het punt P' de rol van P over.

7. Als tweede grenslijn treedt in de graphische voorstelling op de rechte lijn:

$$2\,\gamma' - 3\,\varkappa' = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Zij scheidt van elkander de rood bevattende velden 3, 4 en 7, voor welke $2\,\gamma' - 3\,\varkappa' < 0$, en waar de raaklijn in het plooipunt, vervolgd in de richting der groote volumina, naar de randlijn overhelt en de overigen waar de overhelling naar de binnenzijde van het ψ-vlak plaats heeft.

Zooals wij reeds zagen is van die helling de aard der retrograde condensatie afhankelijk. Echter niet uitsluitend. In de vier eerste gevallen van fig. 2 is toch het gevolg eëner zelfde wijze van overhelling in dit opzicht juist tegengesteld dan in de vier laatste gevallen; van daar dat ook de parabolische grenslijn hier als scheidslijn optreedt; zoodat retrograde condensatie van de eerste soort (d. i. met tijdelijke vorming der dichtere phase) plaats heeft bij de velden 3, 4, 5 en 6, bij de beide eerste met grooter gehalte van het bijmengsel in de tijdelijke phase, bij de beide laatste omgekeerd, en daarentegen retrograde condensatie van de tweede soort bij de velden 1 en 2 (met grooter gehalte in de tijdelijke minder dichte phase) en 7 (met kleiner gehalte in diezelfde phase).

8. De derde grenslijn is eene cubische kromme met de vergelijking:

$$(2\,\gamma' - 3\,\varkappa')^3 - 4\,(4\,\gamma' - 3\,\varkappa')\,(2\,\gamma' - 3\,\varkappa') + 16\,\gamma' = 0. \quad . \quad . \quad (6)$$

Zij bestaat uit twee takken die beide aan ééne zijde den gemeenschappelijken asymptoot

$$2\,\gamma' - 3\,\varkappa' - 2 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

bezitten en naar de andere zijde parabolisch naar het oneindige verloopen.

De rechtsche tak wier gedaante min of meer aan eene parabool doet denken, raakt de lijn $\gamma' = 0$ in het punt $\varkappa' = 0, \gamma' = 0\,(\varkappa = 1, \gamma = 1)$.

Tusschen de beide takken, dus in de velden 2, 4 en 6 is:

$$(2\,\gamma' - 3\,\varkappa')^3 - 4\,(4\,\gamma' - 3\,\varkappa')\,(2\,\gamma' - 3\,\varkappa') + 16\,\gamma' < 0\,;$$

in al de overige velden natuurlijk > 0.

In het eerste geval is de raaklijn KP aan de plooipuntslijn van het (v, x)-diagram naar de zijde der kleine volumina, in het tweede naar dat der groote, gericht.

Vraagt men zich echter af of, bijv. bij *temperatuursverlaging* de richting van de beweging van het plooipunt naar de groote of naar de kleine volumina heengaat dan treedt ook de parabolische grenslijn weder als scheidingslijn op.

Het blijkt dan dat eene beweging naar de groote volumina bij temperatuursverlaging plaats vindt in de velden 2, 4, 5 en 7, bij temperatuursverhooging in de overige.

9. Ziehier ten slotte tabellarisch de kenmerken voor de verschillende velden te zamen gesteld:

Veld			
1	$(2\gamma'-3\varkappa')^2-8(\gamma'-\varkappa')>0$;	$2\gamma'-3\varkappa'>0$;	$(2\gamma'-3\varkappa')^3-4(4\gamma'-3\varkappa')(2\gamma'-3\varkappa')+16\gamma'>0$
2	„ >0;	„ >0;	„ <0
3	„ >0;	„ <0;	„ >0
4	„ >0;	„ <0;	„ <0
5	„ <0;	„ >0;	„ >0
6	„ <0;	„ <0;	„ <0
7	„ <0;	„ <0;	„ >0

alwaar:

$$\varkappa' = \varkappa - 1 = \frac{a_2 - a_1}{a_1};\ \gamma' = \gamma - 1 = \frac{b_2 - b_1}{b_1}. \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Eene dergelijke tabellarische samenstelling der physische eigenschappen der velden schijnt overbodig daar deze eigenschappen onmiddellijk af te lezen zijn uit de teekeningen van fig. 1 der uitslaande plaat.

10. Niet onbelangrijk schijnt het te weten hoe de breedteverhoudingen der velden 2, 6, 5, 7 en 3 veranderen wanneer al grootere en grootere waarden van γ' beschouwd worden. Een onderzoek daaromtrent leert gemakkelijk dat het blauwe veld 5, gemeten langs eene lijn evenwijdig aan de $\varkappa$-as, eene grensbreedte $\frac{2}{3}$ bezit. Al de overige genoemde velden blijven daarentegen onbepaald toenemen en wel evenredig met $\sqrt{\gamma'}$ en op zoodanige wijze dat het geele en roode veld op den duur onderling even breed worden en evenzoo het groene en paarsche maar dat de breedte der beide eerstgenoemde velden het 0,732 . . gedeelte gaat bedragen van die der beide laatstgenoemde.

Neemt men ook het witte veld (geteld bijv. van af de γ-as) in aanmerking dan is de breedte daarvan bij eerste benadering evenredig met γ', zoodat het op den duur de overige genoemden overtreft; terwijl het oranje veld natuurlijk steeds eene oneindige breedte behoudt.

Men kan dus de limietverhoudingen voor $\gamma' = \infty$ voorstellen als volgt:

$$\frac{wit}{\infty} = \frac{geel}{0{,}732} = \frac{groen}{1} = \frac{blauw}{0} = \frac{paarsch}{1} = \frac{rood}{0{,}732} = \frac{oranje}{\infty} \quad \ldots \quad (9)$$

Men zal opmerken dat indien x standvastig gehouden wordt bij toenemende γ steeds het witte veld bereikt wordt, terwijl omgekeerd bij standvastige γ toename van x ten slotte in het oranje veld voert. Sterke attractie van de moleculen van het bijmengsel door die van het hoofdbestanddeel is dus op den duur aan de verhoudingen van het geval 4, groot volume van de moleculen van het bijmengsel aan die van geval 1 bevorderlijk.

11. Wij willen dit beschrijvende gedeelte besluiten met de opsomming van eenige formules die wij in den loop van ons onderzoek hebben verkregen en die in het tweede gedeelte zullen worden afgeleid. Wij geven ze echter niet voor nieuw dewijl zij in den grond der zaak moeten overeenstemmen met dergelijke door KEESOM [1]) en VERSCHAFFELT [2]) verkregene indien men de vereenvoudigende onderstellingen invoert waarop de oorspronkelijke, door ons gebezigde, vergelijking van het ψ-vlak berust. Ook de wijze hunner afleiding, waarbij de methode der stelselmatige reeksontwikkeling is gevolgd, verschilt niet belangrijk van die van VERSCHAFFELT.

Wij hebben in die formules het aantal notaties zooveel mogelijk beperkt. Zij gelden allen slechts bij benadering in de nabijheid van het punt K en van de kritische temperatuur T_k der hoofdstof.

Vooraf laten wij gaan uitdrukkingen voor de kromtestralen $R'_{sp.}$ en $R'_{conn.}$ der op het (v, x)-vlak geprojecteerde spinodale en connodale lijnen in het plooipunt; waaruit blijkt dat de kromtestraal der connodale lijn in de buurt van het punt K bij eerste benadering driemaal zoo groot is als die der spinodale.

---

[1]) W. H. KEESOM. Bijdragen tot de kennis van het ψ-vlak van VAN DER WAALS. V. De afhankelijkheid der plooipuntsconstanten van het gehalte bij binaire mengsels met een gering gehalte aan een der bestanddeelen. Versl. Wis- en Nat. Afd. Kon. Akad. v. Wet. X, p. 331—345 (Nov. 1901); Proc. Royal Acad. IV. p. 293—307. Leiden, Comm. phys. Lab. N°. 75.

[2]) J. E. VERSCHAFFELT. Bijdragen tot de kennis van het ψ-vlak van VAN DER WAALS. VII. De toestandsvergelijking en het ψ-vlak in de onmiddellijke nabijheid van den kritischen toestand voor binaire mengsels met eene kleine hoeveelheid van een der bestanddeelen. Versl. Wis- en Nat. Afd. Kon. Akad. v. Wet. XI. d. 255—260 (Juni 1902); p. 328—342 (Sept. 1902); Proc. Royal Acad. V, p. 321—350, Leiden, Comm. Phys. Lab. N°. 81.

$$R'_{sp.} = \frac{3}{2} b_1^{\,2} [(2\gamma' - 3\varkappa')^2 - 8(\gamma' - \varkappa')] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

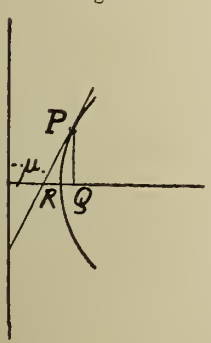
$$R'_{conn.} = \frac{9}{2} b_1^{\,2} [(2\gamma' - 3\varkappa')^2 - 8(\gamma' - \varkappa')] = 3R'_{sp.} \quad . \quad . \quad (11)$$

Daarbij worden deze kromtestralen *positief* gerekend wanneer beide krommen hunne bolle zijden naar de randlijn keeren zooals in de gevallen 1—4 van fig. 1 en *negatief* in de gevallen 5—7.

Terloops zij daarbij opgemerkt dat de overeenkomstige kromtestralen op het ψ-vlak zelf, wegens de sterke helling van het raakvlak in de nabijheid der raaklijn, geheel anders en veel kleiner zijn, hoewel natuurlijk de verhouding 1 : 3 bestaan blijft. Zelfs worden zij als het plooipunt met het kritisch punt K samenvalt gelijk *nul*, zoodat beide krommen dan een keerpunt vertoonen.

12. De kennis van den kromtestraal $R_{conn.}$ is vooral daarom van belang omdat men er gebruik van maken kan om, in verband met de formule:

Fig. *d*.



$$tg\,\mu = \mu = \frac{1}{4b_1} (2\gamma' - 3\varkappa')x_P \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

welke den kleinen hoek doet kennen dien de raaklijn van het plooipunt met de randlijn maakt, op zeer eenvoudige wijze de verschillen in dichtheid en volume tusschen de phasen van het plooipunt P en van het kritisch raakpunt R in eerste benadering te berekenen [1]).

Blijkens fig. *d* heeft men toch, binnen de aangegeven grens van nauwkeurigheid:

$$v_P - v_R = PQ = PR = \mu R'_{conn.} = \frac{9b_1}{8} (2\gamma' - 3\varkappa') [(2\gamma' - 3\varkappa')^2 - 8(\gamma' - \varkappa')] x^2{}_P \quad . \quad (13)$$

$$x_P - x_R = RQ = \frac{1}{2} \mu^2 R'_{conn.} = \frac{9}{64} (2\gamma' - 3\varkappa')^2 [(2\gamma' - 3\varkappa')^2 - 8(\gamma' - \varkappa')] x^2{}_P \quad . \quad (14)$$

13. Wij laten thans volgen de formules voor den plooipuntstoestand bij een temperatuur T' weinig verschillende van de kritische T_k van de hoofdstof.

Zij luiden:

---

[1]) Eene dergelijke methode is aangegeven door KEESOM aan het slot der zoo even aangehaalde verhandeling van VERSCHAFFELT.

$$x_P = \frac{4}{(2\gamma'-3\varkappa')^2-8(\gamma'-\varkappa')} \cdot \frac{T-T_k}{T_k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

$$v_P - 3b_1 = \frac{3}{8} b_1 \{(2\gamma'-3\varkappa')^3 - 4(4\gamma'-3\varkappa')(2\gamma'-3\varkappa') + 16\gamma'\} x_P \quad . \quad (16)$$

$$\frac{p_P-p_k}{p_k} = \{(2\gamma'-3\varkappa')^2 - 4\gamma' + 2\varkappa'\} x_P \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Met behulp van (15) kunnen dan (13) en (14) nog vervormd worden tot:

$$v_P - v_R = \frac{9b_1}{2} (2\gamma'-3\varkappa') \frac{T-T_k}{T_k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

en

$$x_P - x_R = \frac{9}{16} (2\gamma'-3\varkappa')^2 x_P \frac{T-T_k}{T_k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

waaraan wij nog toevoegen:

$$\frac{p_P-p_R}{p_k} = -\frac{1}{4b_1} (2\gamma'-3\varkappa')^2 (v_P-v_R) x_P = -\frac{9}{8} (2\gamma'-3\varkappa')^3 \frac{T-T_k}{T_k} x_P \quad (20)$$

14. Ziehier ten slotte eenige formules die betrekking hebben op coëxisteerende toestanden, waarbij de index *één* op den vloeistof-, de index *twee* steeds op den damptoestand betrekking heeft. Daar waar de index ontbreekt mag naar willekeur de waarde voor den eenen of voor den anderen coëxisteerenden toestand worden gekozen, òf omdat dit bij den gebruikten graad van benadering onverschillig is, òf omdat de formule voor *beide* toestanden gelijkelijk geldig is.

$$v_1 = 3b_1 - 3b_1 \sqrt{-4\frac{T-T_k}{T_k} + [(2\gamma'-3\varkappa')^2 - 8(\gamma'-\varkappa')]x} \quad . \quad (21)$$

$$v_2 = 3b_1 + 3b_1 \sqrt{-4\frac{T-T_k}{T_k} + [(2\gamma'-3\varkappa')^2 - 8(\gamma'-\varkappa')]x} \quad . \quad (22)$$

$$\frac{p-p_k}{p_k} = 4\frac{T-T_k}{T_k} + 2(2\gamma'-3\varkappa')x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

$$x_2 - x_1 = \frac{1}{4b_1} (2\gamma'-3\varkappa')(v_2-v_1)x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

$$\frac{1}{2}(v_2+v_1) - 3b_1 = -\frac{54}{5} b_1 \frac{T-T_k}{T_k} + 3b_1 \left\{ \frac{7}{5} [2\gamma'-3\varkappa')^2 - 8(\gamma'-\varkappa')] + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{8} [(2\gamma'-3\varkappa')^3 - 24(\gamma'-\varkappa')(2\gamma'-3\varkappa') + 16(3\gamma'-2\varkappa')] \right\} x \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

waarbij formule (23) ook voor niet-coëxisteerende phasen geldig blijft

TWEEDE BETOOGENDE GEDEELTE.

Vervorming van het ψ-vlak en voorbereidende reeksontwikkelingen.

15. Wij beginnen met eene vervorming van het ψ-vlak door invoering der volgende grootheden:

$$v' = \frac{v - 3b_1}{3b_1}; \quad t' = \frac{T - T_k}{T_k}; \quad \psi' = \frac{\psi}{MRT_k}; \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

't geen zeggen wil dat wij voortaan het volume v' meten van af het kritisch volume en met dit kritische volume als eenheid, de temperatuur t' op gelijke wijze ten opzichte der kritische temperatuur $T_k = \frac{8a_1}{27b_1MR}$ en de vrije energie ψ' met MRT_k als éénheid.

Stellen wij nu bovendien:

$$\frac{{}_1a_2 - a_1}{a_1} = \varkappa'; \quad \frac{{}_1b_2 - b_1}{b_1} = \gamma'; \quad \frac{a_2 - a_1}{a_1} = \lambda'; \quad \frac{b_2 - b_1}{b_1} = \delta'; \quad . \quad (27)$$

dan wordt uit (1), (2) en (3) voor de vergelijking van het nieuwe oppervlak gemakkelijk gevonden [1]):

$$\psi' = -(1+t')\,log\,3b_1\,(b_x' + v') - \frac{a_x'}{1+v'} + (1+t')\{x\,log\,x + (1-x)\,log\,(1-x)\}, \quad (28)$$

alwaar

$$a_x' = \frac{9}{8} + \frac{9}{4}\varkappa' x - \frac{9}{8}(2\varkappa' - \lambda')x^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

$$b_x' = \frac{2}{3} - \frac{2}{3}\gamma' x + \frac{1}{3}(2\gamma' - \delta')x^2, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

waarbij dan voorts:

$$p = -\frac{\partial\psi}{\partial v} = -\frac{MRT_k}{3b_1} \cdot \frac{\partial\psi'}{\partial v'} = -\frac{8}{3}P_k\frac{\partial\psi'}{\partial v'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

16. Voor onderzoekingen in de nabijheid van den rand is het wenschelijk de uitdrukking voor ψ' zooveel mogelijk volgens de machten van x te ontwikkelen. Wij schrijven derhalve:

---

[1]) Wenschte men a_x als temperatuurfunctie te beschouwen, dan zou dit het eenvoudigst kunnen geschieden door den tweeden term van het tweede lid van (28) te schrijven: $\frac{a'x(1 + \varepsilon_1 t' + \varepsilon_2 t'^2 + \ldots)}{1 + v'}$. De formule $T_k = \frac{8a_1}{27b_1MR}$ zou dan ongewijzigd voor de kritische temperatuur van de hoofdstof blijven gelden, mits met a_1 de waarde dier grootheid bij die kritische temperatuur aangeduid wordt. Bij CLAUSIUS' onderstelling, dat a_x omgekeerd evenredig is met T, ware dan $\varepsilon_1 = -1$; $\varepsilon_2 = +1$. Ook (29) blijft dan geldig en de wijzigingen in de reeksontwikkelingen en in de daaruit afgeleide formules zouden gemakkelijk aan te brengen zijn.

$$\psi' = (1+t')\, x \log x + \chi_0 + \chi_1 x + \chi_2 x^2 + \ldots \quad (32)$$

alwaar, in eindigen vorm: [1])

$$\chi_0 = -(1+t') \log b_1 (2+3v') - \frac{9}{8(1+v')} \quad (33)$$

$$\chi_1 = (1+t')\left(\frac{2\gamma'}{2+3v'} - 1\right) - \frac{9\varkappa'}{4(1+v')} \quad (34)$$

$$\chi_2 = (1+t')\left[\frac{2\gamma'^2}{(2+3v')^2} - \frac{2\gamma' - \delta'}{2+3v'} + \frac{1}{2}\right] + \frac{9(2\varkappa' - \lambda')}{8(1+v')} \quad (35)$$

of, na reeksontwikkeling naar de machten van v':

$$\chi_0 = -(1+t') \log 2b_1 - \frac{9}{8} - \left(\frac{3}{8} + \frac{3}{2}t'\right)v' + \frac{9}{8}t'v'^2 - \frac{9}{8}t'v'^3 +$$
$$+ \frac{9}{64}(1+9t')v'^4 - \frac{63}{160}v'^5 + \ldots \quad (36)$$

$$\chi_1 = (1+t')(\gamma' - 1) - \frac{9}{4}\varkappa' - \frac{3}{4}\left[(2\gamma' - 3\varkappa') + 2\gamma' t'\right]v' +$$
$$+ \frac{9}{4}\left[(\gamma' - \varkappa') + \gamma' t'\right]v'^2 - \frac{9}{8}(3\gamma' - 2\varkappa')v'^3 + \ldots \quad (37)$$

$$\chi_2 = \frac{1}{2}(1+t')[(1-\gamma')^2 + \delta'] + \frac{9}{8}(2\varkappa' - \lambda') - \frac{3}{8}(4\gamma'^2 - 4\gamma' + 2\delta' + 6\varkappa' - 3\lambda')v' + \ldots (38)$$

voor welke laatste uitdrukking wij nog schrijven:

$$\chi_2 = \sigma_0 + \sigma_1 t' + \sigma_2 v' + \ldots \quad (39)$$

Plooipuntsbepaling en indeeling der verschillende mogelijke gevallen.

17. Ter berekening der coördinaten v'_P en x_P van het plooipunt heeft men de volgende betrekkingen: [2])

$$m\frac{\partial^2\psi'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi'}{\partial v'\,\partial x} = 0 \quad (40)$$

$$m\frac{\partial^2\psi'}{\partial v'\,\partial x'} + \frac{\partial^2\psi'}{\partial v'^2} = 0 \quad (41)$$

---

[1]) In dien vorm kunnen zij dienst doen bij onderzoekingen omtrent de toestanden aan den rand van het ψ-vlak bij temperaturen ver verwijderd van de kritische temperatuur van de hoofdstof, zooals gedaan zijn door KEESOM: Bijdragen tot de kennis van het ψ-vlak van VAN DER WAALS. VI. De drukvermeerdering bij condensatie van eene stof met eene kleine hoeveelheid bijmengsel. Versl. Wis. en Nat. Afd. Kon. Akad. v. Wet. X, p. 782—792, Maart 1902; Proc. Royal Acad. IV, p. 659—668; Leiden, Comm. phys. Lab. N°. 79.

[2]) D. J. KORTEWEG. Ueber Faltenpunkte. Wiener Sitzungsberichte, Bd. 98, Abt. II, (1889), p. 1171.

$$m^3 \frac{\partial^3 \psi'}{\partial x^3} + 3\, m^2 \frac{\partial^3 \psi'}{\partial v' \, \partial x^2} + 3\, m \frac{\partial^3 \psi'}{\partial v'^2 \, \partial x} + \frac{\partial^3 \psi'}{\partial v'^3} = 0 \quad . \quad . \quad (42)$$

alwaar m de tangens voorstelt [1]) van den hoek welke de (v', x)-projectie der gemeenschappelijke raaklijn van spinodale en connodale lijn in het plooipunt met de overeenkomstige projectie der randlijn maakt.

Vult men met behulp van (32), (36) en (37) in deze vergelijkingen overal de waarden der differentiaal-quotienten in eerste benadering in waarbij, zooals blijkt, m, x_P en v'_P als kleine grootheden van dezelfde orde mogen behandeld worden, dan vindt men:

$$\frac{m}{x_P} - \frac{3}{4}(2\,\gamma' - 3\,\varkappa') = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

$$-\frac{3}{4}(2\,\gamma' - 3\,\varkappa')\, m + \frac{9}{4}\, t' + \frac{9}{2}(\gamma' - \varkappa')\, x_P = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

$$-\frac{m^3}{x^2_P} + \frac{27}{2}(\gamma' - \varkappa')\, m - \frac{27}{4}\, t' + \frac{27}{8}\, v'_P - \frac{27}{4}(3\,\gamma' - 2\,\varkappa')\, x_P = 0, \quad (45)$$

waaruit gemakkelijk gevonden wordt:

$$m = \frac{3}{4}(2\,\gamma' - 3\,\varkappa')\, x_P \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

$$x_P = \frac{4}{(2\,\gamma' - 3\,\varkappa')^2 - 8(\gamma' - \varkappa')}\, t' \quad , \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (47)$$

$$v'_P = \frac{1}{8}\left[(2\gamma' - 3\varkappa')^3 - 4(4\gamma' - 3\varkappa')(2\gamma' - 3\varkappa') + 16\gamma'\right] x_P \quad . \quad . \quad (48)$$

uit welke vergelijkingen door terugkeer met behulp der formules (26) tot het oorspronkelijke ψ-vlak onmiddellijk volgen de formules (12), (15) en (16) van het eerste, beschrijvend gedeelte van dit opstel, waaraan dan nog door toepassing van (31) formule (17) is kunnen worden toegevoegd. Daarbij geraakt men eerst tot formule (23) welke aan het slot van het beschrijvende gedeelte wordt aangegeven als toepasselijk ook ter berekening bij coëxisterende phasen. Dit laatste zoude bedenkelijk kunnen schijnen omdat voor die phasen niet v' maar v'^2 van gelijke orde van hoegrootheid is als x en t'; maar dit bezwaar vervalt door de opmerking dat in $\frac{\partial \psi'}{\partial v'}$ geen term met v'^2 alleen optreedt.

18. Uit deze formules (46), (47) en (48) volgt nu onmiddellijk de indeeling der plooipunten naar de acht gevallen en alle bijzon-

[1]) Zie t. a. p. p. 1163.

derheden der daarbij behoorende graphische voorstelling zooals die in § 2—9 beschreven zijn. Slechts over de constructie der cubische grenslijn:

$$(2\gamma'-3\varkappa')^3 - 4(4\gamma'-3\varkappa')(2\gamma'-3\varkappa') + 16\gamma' = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (49)$$

zal het noodig zijn hier een enkel woord te zeggen.

De nadere beschouwing dier vergelijking toont namelijk onmiddellijk dat de kromme een dubbelpunt bezit, namelijk het punt in het oneindige van de rechte $2\gamma'-3\varkappa'=0$. Eene eenvoudige parametervoorstelling is dus mogelijk en deze wordt inderdaad verkregen door te stellen:

$$2\gamma'-3\varkappa' = s \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50)$$

waaruit volgt:

$$s^3-4s(s+2\gamma') + 16\gamma' = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (51)$$

derhalve:

$$\gamma' = \frac{s^2(s-4)}{8(s-2)} \quad ; \quad \varkappa' = \frac{s^3-8s^2+8s}{12(s-2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (52)$$

De punten van den linkschen tak worden daarbij geleverd door de waarden van s tusschen $+\infty$ en 2, die van den rechtschen door de overige.

Voor $s=2$ ontstaan de beide oneindig voortloopende takken behoorende bij de asymptoot:

$$2\gamma'-3\varkappa' = 2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (53)$$

19. Evenmin levert de berekening der in § 10 aangevoerde breedte verhoudingen der velden voor zeer groote waarden van γ' moeilijkheden op.

Voor de cubische kromme stelle men:

$$3\varkappa' = 2\gamma' + k\sqrt{\gamma'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (54)$$

waardoor hare vergelijking overgaat in:

$$(-k^3 + 8k)\sqrt{\gamma'} + 16 - 4k^2 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (55)$$

waaruit blijkt dat voor zeer groote waarden van γ' voor k gevonden wordt $-2\sqrt{2}$, 0 en $+2\sqrt{2}$. Men heeft dus voor den meest linkschen tak der cubische kromme bij benadering:

$$\varkappa' = \frac{2}{3}\gamma' - \frac{2}{3}\sqrt{2}\cdot\sqrt{\gamma'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (56)$$

en voor den meest rechtschen:

$$\varkappa' = \frac{2}{3}\gamma' + \frac{2}{3}\sqrt{2}\cdot\sqrt{\gamma'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (57)$$

terwijl met $k=0$ natuurlijk de middelste tak met asymptoot overeenkomt, voor welken:

$$x' = \frac{2}{3}\gamma' - \frac{2}{3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (58)$$

Op soortgelijke wijze vindt men voor de parabolische grenslijn:

$$x' = \frac{2}{3}\gamma' \pm \frac{2}{9}\sqrt{6}\,.\sqrt{\gamma'}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (59)$$

Dit in aanmerking genomen is de breedte der geele strook in het oneindige gelijk te stellen aan $\frac{2}{9}(3-\sqrt{3})\sqrt{2}\,.\sqrt{\gamma'}$, die der groene aan $\frac{2}{9}\sqrt{6}\,.\sqrt{\gamma'}$, die der blauwe $\frac{2}{3}$, die der paarsche weder $\frac{2}{9}\sqrt{6}\,.\sqrt{\gamma'}$ en der roode $\frac{2}{9}(3-\sqrt{3})\sqrt{2}\,.\sqrt{\gamma'}$ waaruit de verhoudingen van vergelijking (9) gemakkelijk volgen, dewijl $\sqrt{3}-1 = 0.732$.

De spinodale lijn.

20. De vergelijking der spinodale lijn wordt gevonden door eliminatie van m uit (40) en (41). Echter moet thans bij het uitschrijven dezer beide vergelijkingen in acht genomen worden dat v' langs de spinodale lijn moet gerekend worden te zijn van de orde $\sqrt{x}$, zoodat ook termen met v'^2 in aanmerking komen.

Men verkrijgt dan:

$$\frac{m}{x_{sp.}} - \frac{3}{4}(2\gamma' - 3x') = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (60)$$

en

$$-\frac{3}{4}(2\gamma' - 3x')\,m + \frac{9}{4}t' + \frac{27}{16}v'^2_{sp.} + \frac{9}{2}(\gamma' - x')\,x_{sp.} = 0 \quad . \quad (61)$$

waaruit volgt voor de vergelijking der spinodale lijn:

$$v'^2_{sp.} - \frac{1}{3}[(2\gamma' - 3x')^2 - 8(\gamma' - x')]\,x_{sp.} + \frac{4}{3}t' = 0 \quad . \quad . \quad (62)$$

Dit is echter hare vergelijking op het ψ'-vlak. Om die op het oorspronkelijke ψ-vlak te kennen moet men haar met behulp van (26) omzetten in:

$$(v_{sp.} - 3b_1)^2 - 3b_1^2\,[(2\gamma' - 3x')^2 - 8(\gamma' - x')]\,x_{sp.} + 12b_1^2\,t' = 0. \quad . \quad (63)$$

Voor die van den cirkel:

$$(v - 3b_1)^2 + (x - R - \sigma)^2 = R^2, \quad (\sigma \text{ klein})$$

kan met dezelfde benadering geschreven worden:

$$(v - 3b_1)^2 - 2Rx + 2R\sigma = 0,$$

waaruit onmiddellijk volgt de onder (10) gegeven uitdrukking voor den kromtestraal der (v, x) projectie van de spinodale lijn.

De beide eerste connodale betrekkingen. Vergelijking der connodale lijn.

21. Laten thans $P_1(x_1, v'_1)$ en $P_2(x_2, v'_2)$, waarbij $v'_2 > v'_1$, twee bijeenbehoorende connoden voorstellen.

Wij stellen dan:

$$v'_1 = v'' - \eta; \quad v'_2 = v'' + \eta; \quad x_1 = x'' - \xi\eta; \quad x_2 = x'' + \xi\eta; \quad . \quad (64)$$

derhalve:

$$v'' = \frac{1}{2}(v'_1+v'_2); \quad \eta = \frac{1}{2}(v'_2-v'_1); \quad x'' = \frac{1}{2}(x_1+x_2); \quad \xi = \frac{x_2-x_1}{v'_2-v'_1}; \quad (65)$$

alwaar dus (x'', v'') een punt aanwijst halfweg tusschen de beide connoden en tevens ξ de tangens voorstelt van den hoek dien de projectie op het (v', x)-vlak van de vereenigingslijn der connoden met de projectie der randlijn maakt.

Het is dan gemakkelijk te voorzien, en wordt door de rekeningen bevestigd, dat al deze grootheden v'', x'' en ξ met uitzondering van η met elkander en met t' van dezelfde orde zijn; daarentegen is niet η maar η^2 van deze zelfde orde.

22. Dit in aanmerking genomen levert nu de *eerste* connodale betrekking:

$$\frac{\partial\psi'_2}{\partial x_2} = \frac{\partial\psi'_1}{\partial x_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (66)$$

bij eerste benadering:

$$log\,(x''+\xi\eta) - \frac{3}{4}(2\gamma'-3\varkappa')(v''+\eta) = log\,(x''-\xi\eta) - \frac{3}{4}(2\gamma'-3\varkappa')(v''-\eta) \quad . \quad (67)$$

of ook, aan weerskanten *log* x'' afnemende:

$$log\left(1+\frac{\xi\eta}{x''}\right) - \frac{3}{2}(2\gamma'-3\varkappa')\eta = log\left(1-\frac{\xi\eta}{x''}\right) \quad . \quad . \quad (68)$$

of, daar $\frac{\xi\eta}{x''}$ van de orde van η en dus eene kleine grootheid is, na reeksontwikkeling en deeling door η:

$$\xi = \frac{3}{4}(2\gamma'-3\varkappa')x'' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (69)$$

waarbij ter loops kan worden opgemerkt dat deze formule in het plooipunt overgaat in formule (46) en voorts dat zij onmiddellijk voert tot formule (24) van het beschrijvende gedeelte.

Evenzoo levert de *tweede* [1]) connodale betrekking:

[1]) Men moet daarbij gaan tot de termen van de orde $t'^{\frac{3}{2}}$ of η^3, dewijl namelijk alle van lagere orde tegen elkander wegvallen. Duidelijkheidshalve hebben wij $(v''+\eta)$ en $(v''-\eta)$ nog bijeengehouden, hoewel het duidelijk is dat men, bijv. voor $(v''+\eta)^3$, wegens het verschil in grootte-orde van v'' en η, dadelijk schrijven mag η^3.

$$\frac{\partial \psi'_2}{\partial v_2} = \frac{\partial \psi'_1}{\partial v_1}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (70)$$

bij benadering:

$$-\frac{3}{8}-\frac{3}{2}t'+\frac{9}{4}t'(v''+\eta)+\frac{9}{16}(v''+\eta)^3-\frac{3}{4}(2\gamma'-3\varkappa')(x''+\xi\eta)+$$

$$+\frac{9}{2}(\gamma'-\varkappa')(v''+\eta)x''=-\frac{3}{8}-\frac{3}{2}t'+\frac{9}{4}t'(v''-\eta)+\frac{9}{16}(v''-\eta)^3-$$

$$-\frac{3}{4}(2\gamma'-3\varkappa')(x''-\xi\eta)+\frac{9}{2}(\gamma'-\varkappa')(v''-\eta'')x'', \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (71)$$

of wel, na vereenvoudiging en deeling door η:

$$\frac{9}{2}t'+\frac{9}{8}\eta^2-\frac{3}{2}(2\gamma'-3\varkappa')\xi+9(\gamma'-\varkappa')x''=0, \quad . \quad . \quad (72)$$

waaruit volgt in verband met (69):

$$\eta^2-[(2\gamma'-3\varkappa')^2-8(\gamma'-\varkappa')]x''+4t'=0. \quad . \quad . \quad . \quad (73)$$

23. Deze formule levert ons onmiddellijk den kromtestraal van de (v, x)-projectie der connodale lijn. Men behoeft daartoe slechts op te merken dat bij definitie:

$$v'_{conn.}=v''\pm\eta; \quad x_{conn.}=x''\pm\xi\eta; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (74)$$

dus bij eerste benadering:

$$\eta=\pm v'_{conn.}=\pm\frac{v_{conn.}-3b_1}{3b_1}; \quad x''=x_{conn.}. \quad . \quad . \quad . \quad (75)$$

Substitutie van deze laatste betrekkingen in (73) levert dan dadelijk de vergelijking der connodale lijn en op volkomen dezelfde wijze als bij de spinodale lijn vindt men daaruit de in formule (11) aangegevene waarde van den kromtestraal R_{conn}. Hoe de kennis dezer waarde dan voert tot de formules (13) en (14) behoeft geene nadere toelichting, evenmin als de afleiding der formules (18) en (19), (21) en (22).

Daarentegen zullen wij een oogenblik stil moeten staan bij de afleiding van formule (20); wij hebben daartoe namelijk eene nauwkeurigere uitdrukking voor p noodig dan die welke aangegeven wordt door formule (23). Ontwikkelen wij derhalve (31) voor zoover zulks voor dit doel vereischt wordt dan vinden wij [1]):

---

[1]) Het zou den schijn kunnen hebben alsof ook $\frac{9}{16}v'^3$ in de nu volgende uitdrukking nog zou behooren te worden opgenomen; maar het is gemakkelijk na te gaan dat deze term van hooger orde wordt dan degenen die in de uitkomst optreden.

$$p = -\frac{8}{3} p_k \left(-\frac{3}{8} - \frac{3}{2} t' + \frac{9}{4} t' v' - \frac{3}{4} (2\gamma' - 3\varkappa') x + \frac{9}{2} (\gamma' - \varkappa') v' x \right), \quad (76)$$

of wel:

$$\frac{p - p_k}{p_k} = 4 t' - 6 t' v' + 2 (2\gamma' - 3\varkappa') x - 12 (\gamma' - \varkappa') v' x \ , \ . \quad (77)$$

derhalve:

$$\frac{p_P - p_R}{p_k} = -6 t' (v'_P - v'_R) + 2 (2\gamma' - 3\varkappa') (x_P - x_R) - 12 (\gamma' - \varkappa') (v'_P - v'_R) x_P, \quad (78)$$

dewijl namelijk, wat den laatsten term betreft, het verschil van x_P en x_R, blijkens de formules (13) en (14) gering is ten opzichte van dat tusschen v'_P en v'_R.

Men vindt nu gemakkelijk:

$$x_P - x_R = \frac{1}{2} m (v'_P - v'_R) = \frac{3}{8} (2\gamma' - 3\varkappa') x_P (v'_P - v'_R) \ , \ . \quad (79)$$

òf door op te merken dat in Fig. *d*, § 12 (zie het eerst beschrijvende gedeelte), toegepast op het (v', x)-diagram, met voldoende benadering:

$$RQ = PQ \,.\, tg\, RPQ = PQ \,.\, tg \frac{1}{2} \mu = \frac{1}{2} \,.\, PQ \,.\, tg\, \mu = \frac{1}{2} \,.\, PQ \,.\, m,$$

òf door toepassing der formules (13) en (14) bedenkende dat $v_P - v_R = 3 b_1 (v'_P - v'_R)$.

Dit levert, door substitutie in (78):

$$\frac{p_P - p_R}{p_k} = \left(-6 t' + \frac{3}{4} (2\gamma' - 3\varkappa')^2 x_P - 12 (\gamma' - \varkappa') x_P \right) (v'_P - v'_R), \quad (80)$$

of eindelijk, voor t' substitueerende hare waarde uit (47):

$$\frac{p_P - p_R}{p_k} = -\frac{3}{4} (2\gamma' - 3\varkappa')^2 x_P (v'_P - v'_R) = -\frac{1}{4 b_1} (2\gamma' - 3\varkappa')^2 x_P (v_P - v_R), \quad (81)$$

waaruit onder toepassing van (18) onmiddellijk formule (20) af te leiden is.

De derde connodale betrekking.

24. Met het bovenstaande zijn de voornaamste formules verkregen. Volledigheidshalve willen wij hier echter ook de derde connodale betrekking behandelen, te meer daar dit tot eene nieuwe bepaling voert der formules (47) en (48), welke de vorige controleert.

Deze derde betrekking luidt:

$$\psi'_2 - x_2 \frac{\partial \psi'_2}{\partial x_2} - v'_2 \frac{\partial \psi'_2}{\partial v'_2} = \psi'_1 - x_1 \frac{\partial \psi'_1}{\partial x_1} - v'_1 \frac{\partial \psi'_1}{\partial v'_1} . \quad . \quad (82)$$

Wij herleiden eerst $\psi' - x \frac{\partial \psi}{\partial x} - v' \frac{\partial \psi}{\partial v'}$ met behulp van (32) en vinden daarbij gaande, 't geen noodig blijkt, tot de orde t^4 of η^5.

$$\psi' - \frac{\partial \psi}{\partial x} - v' \frac{\partial \psi}{\partial v'} = -(1+t')x + \chi_0 - v' \frac{\partial \chi_0}{\partial v'} - v'x \frac{\partial \chi_1}{\partial v'} - \left(\chi_2 + v' \frac{\partial \chi_2}{\partial v'}\right) x^2 . \quad . \quad (83)$$

Hieruit volgt:

$$\psi'_2 - x_2 \frac{\partial \psi'_2}{\partial x_2} - v'_2 \frac{\partial \psi'_2}{\partial v'_2} = -(1+t')(x'' + \xi\eta) - (1+t') log\, 2b_1 - \frac{9}{8} - \frac{9}{8} t' (\eta^2 + 2v''\eta) +$$

$$+ \frac{9}{4} t'\eta^3 - \frac{27}{64}(\eta^4 + 4v''\eta^3) + \frac{63}{40}\eta^5 + \frac{3}{4} [(2\gamma' - 3\varkappa') + 2\gamma' t'](\eta + v'')(x'' + \xi\eta) -$$

$$- \frac{9}{2}(\gamma' - \varkappa')(\eta^2 + 2v''\eta)(x'' + \xi\eta) + \frac{27}{8}(3\gamma' - 2\varkappa')\eta^3 x'' - \sigma_0(x''^2 + 2x''\xi\eta) - 2\sigma_2 \eta x''^2 . \quad (84)$$

Stelt men dit gelijk aan de overeenkomstige uitdrukking voor $\psi'_1 - x_1 \frac{\partial \psi'_1}{\partial x_1} - v'_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial v'_1}$, welke verkregen wordt door η in $-\eta$ te veranderen, dan verkrijgt men, deelende door η:

$$-2\xi - 2t'\xi - \frac{9}{2} t'v'' + \frac{9}{2} t'\eta^2 - \frac{27}{8} v''\eta^2 + \frac{63}{20}\eta^4 + \frac{3}{2}(2\gamma' - 3\varkappa')\, x'' + 3\gamma' t' x'' +$$

$$+ \frac{3}{2}(2\gamma' - 3\varkappa')\, v''\xi - 9(\gamma' - \varkappa')\xi\eta^2 - 18(\gamma' - \varkappa')\, v''x'' +$$

$$+ \frac{27}{4}(3\gamma' - 2\varkappa')\eta^2 x'' - 4\sigma_0 x''\xi - 4\sigma_2 x''^2 = 0 . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (85)$$

Bij eerste benadering levert dit:

$$\xi = \frac{3}{4}(2\gamma' - 3\varkappa')\, x'',$$

welke betrekking echter identiek is met de betrekking (69) welke uit de eerste connodale betrekking is afgeleid. Wij moeten dus om uit (85) iets naders te kunnen afleiden deze vergelijking verrekenen met de eerste connodale betrekking; maar daartoe is het noodig bij deze laatste eene verdergaande benadering in te voeren.

Tweede benadering der eerste connodale betrekking.

25. De eerste connodale betrekking derhalve hernemende, vinden wij met behulp van:

$$\frac{\partial \psi'}{\partial x} = 1 + t' + (1+t')\, log\, x + \chi_1 + 2\chi_2 x + \ldots \quad . \quad . \quad . \quad (86)$$

voortgaande tot de termen van de orde t'^2 of η^3 zonder veel bezwaar:

$$(1+t')\,log\,\frac{1+\frac{\xi\eta}{x''}}{1-\frac{\xi\eta}{x''}}-\frac{3}{2}(2\gamma'-3\varkappa')\eta-3\gamma'\eta t'+9(\gamma'-\varkappa')v''\eta-\frac{9}{4}(3\gamma'-2\varkappa')\eta^3+$$

$$+4\sigma_0\xi\eta+4\sigma_2\eta x''=0\quad\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\quad(87)$$

Men heeft echter binnen dezelfde orde van benadering:

$$log\,\frac{1+\frac{\xi\eta}{x''}}{1-\frac{\xi\eta}{x''}}=\frac{2\xi\eta}{x''}+\frac{2\xi^3\eta^3}{3x''^3}$$

waarbij men echter in den tweeden term van het tweede lid veilig van de eerste benadering welke door verg. (69) geleverd wordt gebruik maken mag. Dit in aanmerking nemende gaat (87) na vermenigvulding met x'' en deeling door η over in:

$$2\xi+2\xi t'+\frac{9}{32}(2\gamma'-3\varkappa')^3\eta^2x''-\frac{3}{2}(2\gamma'-3\varkappa')x''-3\gamma'x''t'+9(\gamma'-\varkappa')v''x''-$$

$$-\frac{9}{4}(3\gamma'-2\varkappa')\eta^2x''+4\sigma_0\xi x''+4\sigma_2x''^2=0.\quad\ldots\ldots\ldots\quad(88)$$

Verdere herleiding der derde connodale betrekking.
Afleiding van vergelijking (25) *van het eerste beschrijvende gedeelte.*

26. Door optelling van (85) en (88) vindt men nu: [1])

$$-\frac{9}{2}t'v''+\frac{9}{2}t'\eta^2-\frac{27}{8}v''\eta^2+\frac{63}{20}\eta^4-9(\gamma'-\varkappa')\xi\eta^2-9(\gamma'-\varkappa')v''x''+$$

$$+\frac{3}{2}(2\gamma'-3\varkappa')v''\xi+\frac{9}{32}[(2\gamma'-3\varkappa')^3+16(3\gamma'-2\varkappa')]\eta^2x''=0.\quad\ldots\quad(89)$$

Telt men hier echter bij op de uit de tweede connodale betrekking afgeleide vergelijking (72), na haar met v'' vermenigvuldigd te hebben, dan kan men deelen door η^2 en men verkrijgt:

$$\frac{9}{2}t'-\frac{9}{4}v''+\frac{63}{20}\eta^2-9(\gamma'-\varkappa')\xi+\frac{9}{32}[(2\gamma'-3\varkappa')^3+16(3\gamma'-2\varkappa')]x''=0\quad.\quad(90)$$

of ook gebruik makende van (69) en oplossende naar v'':

---

[1]) Merkwaardig is het wegvallen der termen aan $\varkappa_2 x^2$ ontleend, waardoor tevens λ' en δ', d. w. z. $\frac{a_2}{a_1}$ en $\frac{b_2}{b_1}$ uit het eindresultaat verdwijnen. Van de juistheid daarvan hebben wij ons op verschillende wijzen overtuigd.

$$v'' = 2t' + \frac{7}{5}\eta^2 + \frac{1}{8}[(2\gamma'-3\varkappa')^3 - 24(2\gamma'-3\varkappa')(\gamma'-\varkappa') + 16(3\gamma'-2\varkappa')]x'', \quad (91)$$

of eindelijk met behulp van (73):

$$v'' = -\frac{18}{5}t' + \left\{\frac{7}{5}[(2\gamma' - 3\varkappa')^2 - 8(\gamma' - \varkappa')] + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{8}[(2\gamma' - 3\varkappa')^3 - 24(2\gamma' - 3\varkappa')(\gamma' - \varkappa') + 16(3\gamma' - 2\varkappa')]\right\}x'' . \quad (92)$$

waaruit met behulp van (65) en (26) onmiddellijk vergelijking (25) volgt.

Daarmede is dan bekend geworden het punt van vertrek en de raaklijn daar ter plaatse van de kromme in het (v, x) diagram beschreven door het punt halfweg tusschen de punten, welke coëxisteerende phasen voorstellen.

Nieuwe, van de vorige onafhankelijke, bepaling van het plooipunt.

27. Zulk eene bepaling wordt nu gemakkelijk verkregen met behulp van (73) en (91). Immers in het plooipunt is:

$$\eta = 0 \quad ; \quad x'' = x_P \quad ; \quad v'' = v'_P .$$

Uit (73) volgt nu onmiddellijk (47); uit (91):

$$v'_P = 2t' + \frac{1}{8}[(2\gamma'-3\varkappa')^3 - 24(2\gamma'-3\varkappa')(\gamma'-\varkappa') + 16(3\gamma'-2\varkappa')]x_P ; \quad (93)$$

waaruit in verband met (47) verg. (48) teruggevonden wordt.

Natuurkunde. — De Heer P. Zeeman biedt namens Dr. J. J. Hallo eene mededeeling aan over: *„De waarde van enkele magneto-optische konstanten."*

In mijn proefschrift, over *De magnetische draaiing van het polarisatievlak in de nabijheid van een absorptieband,*[1]) heb ik voor een bepaald geval de waarden berekend van drie der konstanten die voorkomen in de Voigt'sche theorie der magneto-optische verschijnselen. Het was mij toenmaals nog niet bekend, dat Drude in zijn *Lehrbuch der Optik* (Leipzig, 1900) reeds getracht heeft zich door schatting een denkbeeld te vormen van de orde van grootte van eene door hem ingevoerde konstante r, die met een der door mij berekende Voigt'sche konstanten in een eenvoudig verband staat. Het zij mij daarom vergund, te dezer plaatse de door mij verkregen uitkomsten en die van Drude te vermelden en na te gaan in hoe verre daartusschen overeenstemming bestaat.

[1]) Amsterdam, 1902.

Stellen $\mathfrak{X}$, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Z}$ de komponenten der elektrische polarisatie in de een of andere middenstof voor, dan neemt Voigt aan dat elk dezer komponenten bestaat uit een op den vrijen ether betrekking hebbend lid X, Y, Z, en een reeks andere leden $\mathfrak{X}_h$, $\mathfrak{Y}_h$, $\mathfrak{Z}_h$ die den toestand van de ponderabele stof aangeven. Hij stelt derhalve:

$$\mathfrak{X} = X + \Sigma\, \mathfrak{X}_h, \text{ enz.}$$

Tot eene voorstelling van de verschijnselen der selektieve absorptie, waarbij tevens de invloed van een magnetisch veld met komponenten A, B, C in aanmerking genomen wordt, komt men wanneer men de stellen vektorkomponenten $\mathfrak{X}_h$, $\mathfrak{Y}_h$, $\mathfrak{Z}_h$ onderwerpt aan de voorwaarden:

$$\mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} + c_h \left(C \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} - B \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} \right) = \varepsilon_h X, \text{ enz.}$$

De konstante b_h blijkt gelijk te zijn aan $\tau_h^2/4\pi^2$, wanneer τ_h den trillingstijd eener eigentrilling van de absorbeerende middenstof voorstelt; de waarden der konstanten a_h, c_h en ε_h zijn door mij voor de lijn D_2 in een bepaald geval (voor een zeer veel natrium bevattende vlam) uit de uitkomsten mijner metingen afgeleid; de gevondene waarden zijn (zie blz. 85 van mijn proefschrift):

$$a_h = 1 \;.\; 10^{-20};$$
$$c_h = 0{,}2.\; 10^{-23};$$
$$\varepsilon_h = 7{,}5.\; 10^{-8}\;.$$

De konstanten a_h en ε_h zijn wel, de konstante c_h voorzoover bekend is niet afhankelijk van de dichtheid van den natriumdamp in de vlam.

De gegevens die gediend hebben tot de berekening dezer onderscheidene konstanten zijn de volgende: a_h is berekend uit de breedte van den absorptieband, die ermede evenredig is; deze breedte bedroeg ongeveer 1 A.E.; c_h is berekend uit de grootte der magnetische splitsing; voor de waarde dezer splitsing in het door mij gebruikte veld van 9000 C. G. S. eenheden heb ik $^1/_{20}$ van den afstand der beide D-lijnen aangenomen; ε_h is berekend uit de grootte der draaiing van het polarisatievlak in de nabijheid van den absorptieband; over de grootte van deze draaiing als funktie van de golflengte, bij verschillende veldsterkten en verschillende breedten van de absorptiebanden, zijn door mij metingen verricht waarvan de uitkomsten in de in mijn proefschrift vervatte tabellen medegedeeld zijn. Uit deze tabellen wil ik hier een enkele reeks aanhalen, die de getallen bevat uit welke de zooeven genoemde waarde van ε_h is afgeleid (zie blz. 42 van mijn proefschrift, tabel 24 I).

δ	χ	δ	χ
15	88	50	11
20	51	55	10
25	31	60	9
30	23	65	8
35	18	70	6
40	14	75	5
45	12		

Hierin is δ evenredig met het verschil tusschen de golflengte eener bepaalde lichtsoort en die welke overeenkomt met het midden der lijn D_2, terwijl de evenredigheidsfaktor hieruit gevonden kan worden, dat met het verschil tusschen de golflengten der beide D-lijnen eene waarde $\delta = 130$ overeenkomt; χ stelt de draaiing voor welke die bepaalde lichtsoort bij mijne proeven ondervond, uitgedrukt in zoodanige eenheden dat met eene waarde $\chi = 105$ eene draaiing van 180° overeenkomt. Zoo lezen wij uit bovenstaande getallenreeks dat bij eene waarde van δ die met $\frac{35}{130} \times 6$ *A. E.* overeenkomt, de draaiing van het polarisatievlak $\frac{18}{105} \times 180°$ bedraagt; uit deze bij elkaar behoorende getallenwaarden wordt op de in mijn proefschrift uiteengezette wijze de boven aangegeven waarde van ε_h afgeleid.

Drude geeft in zijn bovengenoemd *Lehrbuch der Optik* (blz. 353) bij zijne voorstelling van de theorie der dispersie de bewegingsvergelijking van een elektron in den vorm:

$$m \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = e X - \frac{4\pi e^2}{\vartheta} \xi - r e^2 \frac{\partial \xi}{\partial t}.$$

Hierin is m de massa, e de lading van het elektron, ξ zijne uitwijking volgens de X-as uit een evenwichtsstand, X de komponent volgens die as van de uitwendige elektrische kracht die op het elektron werkt; r en ϑ zijn positieve konstanten.

Bij uitwerking der theorie blijkt dat de konstante a_h van Voigt identisch is met de uitdrukking $r\vartheta/4\pi$ bij Drude. De waarde van ϑ nu is door Drude zelf (blz. 490) uit den trillingstijd der natriumlijnen berekend; hij vindt voor de waarde dezer konstante $7{,}6 \cdot 10^{-23}$; met behulp hiervan en van de zooeven door mij vermelde waarde der Voigt'sche konstante a_h vinden wij:

$$r = 1650,$$

waarbij wij erop bedacht moeten zijn dat deze waarde geldig is voor de bepaalde natriumvlam waarop mijne waarnemingen betrekking hadden; r moet evenals a_h afhankelijk zijn van de dichtheid van den natriumdamp in de vlam.

DRUDE tracht in zijn werk grenzen vast te stellen waartusschen de waarde van r moet gelegen zijn. Eene onderste grens vindt hij, door uit de theorie de verhouding af te leiden tusschen de hoeveelheid licht die de absorbeerende natriumdamp zelve gaat uitzenden onder den invloed van invallende straling, en de hoeveelheid invallend licht die geabsorbeerd wordt. Voor deze verhouding vindt hij $0{,}126/r$. Uit het feit dat omkeering eener natriumlijn mogelijk is, besluit hij dat deze verhouding aanmerkelijk kleiner dan de eenheid zijn moet, en stelt dus de onderste grens voor de waarde van r vast door aan te nemen

$$r > 10.$$

Een bovenste grens vindt DRUDE uit de beschouwing der interferentie-verschijnselen. Hij berekent uit de theorie de dempings-konstante γ der eigentrillingen van het elektron en vindt daarvoor:

$$\gamma = 0{,}6 \,.\, r \,.\, 10^{-7} \,.$$

Deze dempingskonstante nu moet klein zijn, daar bij groote wegverschillen nog interferentie kan waargenomen worden. Bij natriumlicht is nog interferentie waargenomen bij een wegverschil van 200000 golflengten; derhalve moet 200000 γ nog steeds kleiner dan 1 zijn, en dus in dat geval:

$$r < 100.$$

Het is duidelijk dat deze uitkomst volstrekt niet strijdig is met de boven door mij berekende waarde van r. Immers tot het waarnemen van interferentie bij een zoo groot wegverschil is het noodig geweest een lichtbron te gebruiken die zeer smalle natriumlijnen vertoonde; bij de breedte van de natriumlijn waarop mijne waarnemingen betrekking hebben (die ongeveer een *A. E.* bedroeg) is het grootste wegverschil waarbij interferentie kan worden waargenomen 3000 golflengten; de bovenste grens voor r wordt daardoor verhoogd tot 7000, zoodat r in dit geval tusschen 10 en 7000 zou moeten liggen, wat inderdaad volgens het boven berekende het geval is.

Enkele verdere gevolgtrekkingen die uit de vergelijking van VOIGT's formules met de door DRUDE gegevene te maken zijn, heb ik reeds naar aanleiding eener verhandeling van LORENTZ in het Verslag van het *Congrès International de Physique*, in 1900 te Parijs gehouden, medegedeeld op de bladzijden 90—95 van mijn proefschrift, waarheen ik hier volstaan wil verwezen te hebben.

Physiologie. — De Heer WINKLER biedt eene mededeeling aan van den Heer J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: *„Afleiding van de wet van* WEBER *uit de prikkelingswet."*

Uit de vroeger door mij afgeleide prikkelingswet:

$$E = A\,(1-\varepsilon^{-B(R-C)}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

verkrijgen wij door differentieeren:

$$\frac{dE}{dR} = AB\,\varepsilon^{-B(R-C)}$$

of ook

$$dR = \frac{dE}{AB}\,\varepsilon^{B(R-C)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Deze formule zal ook van toepassing blijven indien wij in plaats van het differentiaalquotient het differentie-quotient invoeren, met de beperking dat de differenties uiterst klein zijn. Daar volgens FECHNER ΔE, de kleinste waarnemingsdifferentie of wel de differentieele gewaarwordingsdrempel als een constante grootheid beschouwd kan worden krijgen wij:

$$\Delta R = k_1\,\varepsilon^{B(R-C)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

of, wanneer wij de constante $\varepsilon^{-BC}k_1 = k$ stellen, dan wordt:

$$\Delta R = k\,\varepsilon^{BR} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

welke formule een uitdrukking bevat voor de absolute differentieele drempelwaarde. Indien wij deze formule voor psychische indrukken van perifeere prikkels wenschen te gebruiken dan dient voldaan te worden aan de voorwaarde dat de perifeere prikkel slechts perifeere neuronen met gelijke prikkelingsconstante B heeft getroffen, en dat bovendien al deze neuronen gelijkmatig door den prikkel getroffen zijn. Onder diezelfde beperking mogen wij ook de geldigheid aannemen van de formule voor de relatieve differentieele drempelwaarde, die wij uit (4) verkrijgen door beide leden te deelen door R: wij hebben dan:

$$\frac{\Delta R}{R} = k\,\frac{\varepsilon^{BR}}{R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Deze formule zal echter zooals zij daar staat in den regel niet op psychische processen mogen worden toegepast, daar aan de genoemde voorwaarde niet is voldaan. Wij kunnen ons geen geval denken, dat een natuurlijke perifeere prikkel slechts één enkel perifeer neuron treft of wel één enkele groep van perifeere neuronen gelijkmatig en even sterk treft.

Wij zullen nu trachten na te gaan wat eigenlijk plaats grijpt, wan-

neer een prikkel onder normale verhoudingen bij den levenden mensch een zintuig treft. Als voorbeeld moge dienen de inwerking van een drukprikkel op de huid.

Stellen wij ons voor dat het drukkende voorwerp over een beperkte oppervlakte met de huid in aanraking is op het oogenblik dat de druk aanvangt. Wij mogen nu aannemen dat alle eindorganen die in dat beperkte aangeraakte huidoppervlak gelegen zijn, gelijkmatig gedrukt worden, en dat ook bij vermeerdering van den druk een gelijkmatige druk blijft bestaan. Voor die neuronen $a, a, a, a,$ die met die eindorganen verbonden zijn is dus onze afgeleide wet (5) van toepassing. Zoodra de druk toeneemt zal het huidoppervlak van vorm veranderen en ingedrukt worden (zie fig. 1). Dit beteekent dat eindorganen b, b die buiten het eerst gedrukte oppervlak gelegen zijn ook druk zullen ondervinden. Bij slechts geringe deformatie worden alleen b, b de meest nabijgelegen eindorganen gedrukt. Bij sterkeren druk geraken ook de verder gelegen eindorganen c, c d, d enz. onder den invloed van den druk. Aan al deze, buiten het oorspronkelijke veld gelegen eindorganen, worden impulsen gegeven, die naar het centraalzenuwstelsel voortgeleid worden. Uit alle indrukken te zamen ontstaat ten slotte de gewaarwording die beslissend is voor ons oordeel. De neuronen verbonden met b, b c, c d, d enz. zullen uit den aard der zaak ook aan de prikkelingswet gehoorzamen. De prikkelintensiteit is voor al die neuronen echter verschillend en ook verschillend van die voor de neuronen a, a, a. Gold dus voor de neuronen aaa de uitdrukking

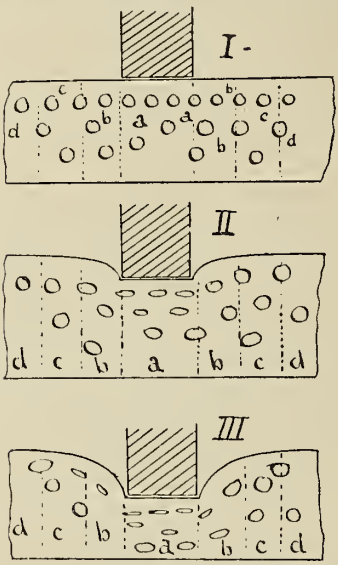


Fig. 1.

$$\varrho = \frac{dR}{R} = K\frac{\varepsilon^{BR}}{R}$$

dan vinden wij voor de neuronen b, b c, c d, d enz. de uitdrukkingen:

$$\varrho_1 = K\frac{\varepsilon^{Br_1}}{r_1}, \qquad \varrho_2 = K\frac{\varepsilon^{Br_2}}{r_2}, \qquad \varrho_3 = K\frac{\varepsilon^{Br_3}}{r_3} \text{ enz.}$$

Wij kunnen nu aannemen dat de prikkels r_1, r_2, r_3 enz. evenredig zijn met R, en kunnen deze dus vervangen door m_1R, m_2R, m_3R enz.

Nu doet zich de vraag voor: op welke wijze zullen wij psychisch die combinatie van indrukken samenvatten en verwerken voor het speciale doel dat wij bij onze proef hadden n.l. de bepaling of twee

indrukken van elkander verschillen? Van een summatie kan geen sprake zijn: dit zou strijden met de ervaring, dat het vestigen van de aandacht op een bepaalde gewaarwording, andere gewaarwordingen doet verzwakken. Klaarblijkelijk zullen wij ons oordeel richten naar het meest voor ons doel passende gedeelte der gewaarwording. Van dit feit uitgaande kunnen wij de kwestie verder mathematisch behandelen.

Vooreerst dient opgemerkt te worden, dat wij niet een klein aantal nieuwe perifeere neuronen prikkelen, indien wij een prikkel laten toenemen, doch in den regel een zeer groot aantal. Het zijn toch b.v. voor het geval van een drukprikkel niet alleen zijdelings gelegen eindorganen doch tevens dieper gelegen eindorganen die bij toenemende prikkelingsintensiteit zullen getroffen worden. Voor elk neuron zullen wij een andere coefficiënt m moeten hebben. Construeeren wij

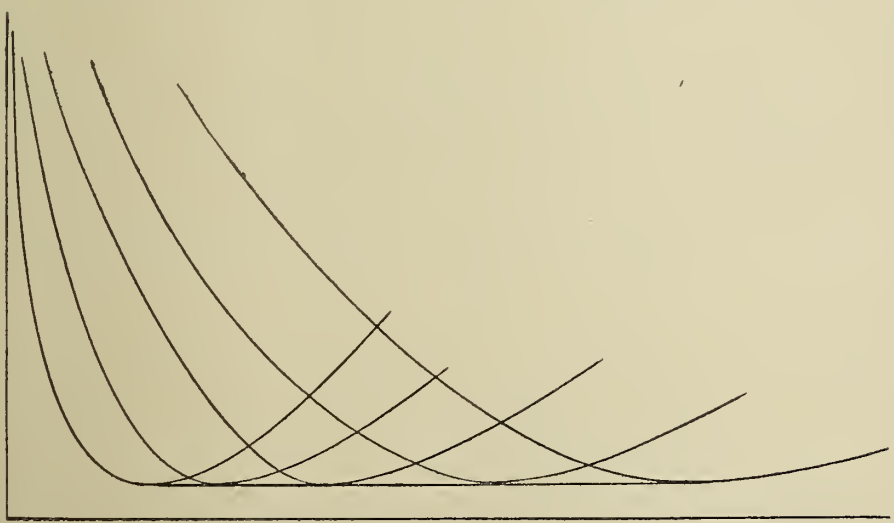


Fig. 2.

nu een groot aantal curven $\varrho_1, \varrho_2, \varrho_3$ enz. dan zullen deze alleen verschillen doordien de constante m een andere is geworden. Wij denken ons nu het eindoordeel bepaald telkens door een stuk van eene verder gelegen curve. Dit beteekent ten slotte dat de *enveloppe* of inhullende curve een voorstelling geeft van de wijze waarop een oordeel over het eindresultaat ontstaat.

Om van de curvengroep: $\varrho = K\frac{\varepsilon^{mBR}}{mR}$ de enveloppe te vinden, bij verandering van de constante m stellen wij

$$F = \varrho - K\frac{\varepsilon^{mBR}}{mR} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Indien wij berekenen welke waarde van m voldoet aan $\frac{\partial F}{\partial m} = 0$, en deze waarde substitueeren in de vergelijking $F = 0$, dan vinden wij de formule voor de omhullende curve. Nu is

$$\frac{\partial F}{\partial m} = -\frac{K}{R} \cdot \varepsilon^{mBR} \cdot \frac{mBR-1}{m^2} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Waaruit volgt: $m = \frac{1}{BR}$, hetgeen gesubstitueerd in $F = 0$ geeft:

$$\varrho = KB\varepsilon \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

of wel de *relatieve differentieele drempelwaarde is constant.*

Wij hebben hier dus uit onze formule de wet van WEBER afgeleid.

Uit onze afleiding blijkt vooreerst, dat het gebied van geldigheid voor de wet van WEBER beperkt is. De geldigheid begint in het gebied der omhullende curve en een blik op nevensgaande figuur doet onmiddellijk zien, dat het beginstuk der geheele curve door het dalend gedeelte van de curve $\varrho = K\frac{\varepsilon^{BR}}{R}$ wordt gegeven. Het horizontale stuk is dan het gebied van geldigheid der wet van WEBER, terwijl bij zeer hooge prikkelings-intensiteiten het opstijgend gedeelte der curve $\varrho = K\frac{\varepsilon^{BmR}}{mM}$ voor den dag komt.

Doch wij kunnen nog een verdere gevolgtrekking maken uit onze afleiding. Deze baseert zich op de premisse dat de toename-constante B. voor alle geprikkelde neuronen gelijk was. Dit is onwaarschijnlijk; wij zullen in het gunstigste geval ons slechts kunnen denken dat de B-coefficiënt der gelijksoortige neuronen bij benadering dezelfde waarde bezit: en hieruit volgt dat wij ons de wet van WEBER hoogstens als een benadering zullen kunnen denken.

Ten slotte dient vermeld te worden, dat behalve de hierboven beschreven correctie ter verkrijging van een approximatie in de richting van de wet van WEBER-FECHNER, vermoedelijk nog een tweede correctiemiddel bestaat in ons organisme. Ik hoop hierover later te kunnen berichten.

Natuurkunde. — De Secretaris biedt, namens den Heer LORENTZ, eene mededeeling aan van den Heer A. H. SIRKS: *„Eenige verschijnselen, die met den loop der stroomlijnen in electrolyten in verband staan."*

Bij het etsen van metaal-alliages door middel van den electrischen stroom, beschreven in het verslag van de vergadering van Juni 1902 der afdeeling Natuurkunde der Koninklijke Academie van Wetenschappen, deed zich een groot bezwaar voor. In sommige gevallen was de aan de kathode ontwikkelde waterstof hinderlijk, namelijk, wanneer deze, in plaats van spoedig te ontwijken, zich door de vloeistof verdeelde in kleine belletjes, die dan op het, als anode gebruikte, te etsen voorwerp vastkleefden. Om dit bezwaar op te heffen heb ik toen om de kathode een kokertje van fijn messinggaas geplaatst, zoodat de gasbellen gedwongen waren rechtstreeks naar boven te ontwijken. Dit kokertje was aan een afzonderlijk statief opgehangen, en dus nergens met een der electroden in contact; na het eindigen van de etsproef bleek op de draden van het gaas een koperneerslag ontstaan te zijn, dat ongeveer met den vorm der electroden overeenkwam. Nog duidelijker was dit te zien bij een tweede etsproef van hetzelfde koperalliage; onder de anode was hierbij een porceleinen kroesje geplaatst, waarin zij ten deele hing. Wederom was op het gaas een koperneerslag waar te nemen, dat aan de onderzijde een duidelijk afgeteekenden horizontalen rand had, die vrijwel op dezelfde hoogte gelegen was als de rand van het kroesje.

Dat er op het tusschen de electroden geplaatste metaalgaas een koperneerslag zou komen, was te verwachten — immers men zou den geheelen toestel kunnen beschouwen als twee voltameters, die achter elkaar geschakeld zijn [1]), maar, waarom wordt dan bij deze electrolyse ook niet de geheele naar de anode gekeerde zijde van het messinggaas verkoperd, zooals dat bij iedere gewone electrolyse met de kathode gebeurt?

Om een antwoord op deze vraag te krijgen, werden de proeven een weinig gewijzigd. In plaats van het met zwavelzuur aangezuurde water werd als electrolyt eene verzadigde oplossing van kopersulfaat genomen. De electroden werden in 't vervolg gevormd door twee evengroote muntstukken (Nederl. centen). De toevoerdraden, waaraan zij gesoldeerd waren, benevens de achterzijde der

[1]) De anode en de naar deze toegekeerde zijde van het messinggaas vormen de electroden van het eene, de andere zijde van het gaas en de kathode die van het andere ontledingstoestel.

muntstukken waren, voor zoover zij met de electrolyt in aanraking kwamen, gevernist, om zeker te zijn, dat bij de electrolyse alleen de twee naar elkaar gekeerde zijden van de muntstukken als poolplaten dienst deden. Het kokertje van metaalgaas werd vervangen door een vierkant platinablikje van 4 cM. zijde, opgehangen aan een geisoleerd statief. Het platinaschermpje was gehangen midden tusschen de electroden in, die op een onderlingen afstand van 4 cM. geplaatst waren. Mocht op het platina zich een koperneerslag vertoonen, dan zou dit alleen aan electrolytische verschijnselen kunnen worden toegeschreven. Zeer spoedig na het sluiten van den stroom ($\pm$ 0,3 amp. batterijspanning 4 volt) kwam op de naar de anode gekeerde zijde van het platinablikje een scherp begrensd rond koperneerslag — laten wij het eenvoudigheidshalve „koperbeeld" noemen — dat, bij voortzetting der proef, uitsluitend van dikte, niet van grootte, veranderde. De proef werd 48 uur voortgezet; nog bleef het resultaat hetzelfde.

Ik besloot nu het platinaschermpje tusschen de electroden te verplaatsen en dan de proef te herhalen. Precies evengroot bleek het koperbeeld in deze gevallen niet te zijn. Bij plaatsing van het schermpje midden tusschen de electroden in, werd het kleinste beeld verkregen, (middellijn der electrode = 19 mM., middellijn van het beeld = 18 mM.), waaruit eene kleine geleidelijke contractie naar het midden valt af te leiden.

Werden twee electroden gebruikt van verschillenden vorm, dan ging, bij verplaatsing van het platinaschermpje van de anode naar de kathode toe, het koperbeeld van den vorm der eene electrode in dien der andere over. Zeer duidelijk was dit te zien bij het gebruik van een zeshoekig moertje als anode en een vierkant stukje plaatkoper als kathode. Het zeshoekige koperbeeld ging geleidelijk in een quadraat over.

Oppervlakkig zou men geneigd zijn te veronderstellen, dat men hier niets anders gedaan had, dan door middel van het platinablikje plaatselijk doorsneden te maken van het omhullende oppervlak van de electroden, maar, als men bedenkt, dat bij overgang van electriciteit van de eene electrode naar de andere de stroomlijnen zich door de geheele vloeistof verdeelen, — de dichtheid van den stroom is alleen grooter binnen het omhullend oppervlak der electroden — zal men inzien, dat er nog eene oorzaak moet geweest zijn, waardoor enkele stroomlijnen gedwongen werden den langeren weg om het platinaschermpje heen te verkiezen boven de korteren daar doorheen.

Nemen wij in aanmerking, dat de weerstand van het platinablikje geheel te verwaarloozen is bij dien van den langeren vloeistofweg dan kan de verklaring van de afwijking van deze stroomlijnen slechts

gezocht worden in de polarisatie, die het tusschengelegen blikje veroorzaakt.

Als bewijs voor de veronderstelling, dat stroomlijnen in alle richtingen van de electroden uitgaan, diene nog deze proef: de anode werd gehangen in eenen platinakroes, die het tusschenhangende diaphragma vervangen moest, en daarom ten deele met den electrolyt gevuld werd. Direct na het sluiten van den stroom werd de kroes aan de binnenzijde ter hoogte der vloeistof gelijkmatig verkoperd, terwijl aan de buitenzijde eene hevige gasontwikkeling ontstond. Door het zeer sterk verminderen der stroomsterkte, (in sommige gevallen van 0,9 amp. tot 0,02 amp.) vanwege de polarisatie, was deze echter weldra niet goed meer waarneembaar. Werd omgekeerd de kathode binnen den kroes gehangen, dan had de gasontwikkeling aan de geheele binnenzijde plaats. De naar de anode gekeerde helft van den buitenwand werd ten deele ongelijkmatig met een koperneerslag bedekt.

Toen ik de proef met een platinablikje van 5×5 cM. deed, dat het bakje volkomen in twee deelen verdeelde, verkreeg ik overeenkomstige resultaten. Ook hier werd het blikje geheel met een koperneerslag bedekt. Bij een afstand der electroden van ongeveer 10 mM. was het koperneerslag vrij gelijkmatig over het platinablik verspreid. Bij een kleineren afstand der electroden (4 mM.) kwam tusschen de electroden op het platinablikje een duidelijke cirkelvormige schijf, waarvan de randen spoedig uitvloeiden tot eene vrij flauwe verkopering van het resteerende deel van het tusschenschot. Een dergelijk beeld komt volkomen overeen met de doorsnijdingen van het stroomveld, die men zou verwachten.

Werden twee platina-diaphragma's gebruikt, die de vloeistof in drie deelen verdeelden, dan verkreeg men dezelfde resultaten. Bij de eerste proef gebruikte ik twee blikjes, die de vloeistof volkomen afsloten en door een koperdraad met elkaar verbonden waren. De naar de anode gekeerde zijde van het eerste blikje, gerekend van de anode naar de kathode, werd geheel verkoperd; de naar de kathode gekeerde zijde van het andere werd daarentegen met gasbellen overdekt.

Bij eene tweede proef werd alleen de verbindingsdraad weggenomen; de naar de positieve electrode gekeerde zijden van beide blikjes werden geheel met een koperneerslag bedekt; aan de andere zijden ontstond gas-ontwikkeling.

Bij eene derde proef werden gebruikt 2 platinaschermpjes van 4×4 cM., die dus niet het geheele vloeistofbakje afsloten; wel werden zij door een koperdraad onderling verbonden. Op het eerste

blikje ontstond hetzelfde ronde koperbeeld als vroeger; werd de verbinding opgeheven, dan ontstond weer ditzelfde beeld op de naar de anode gekeerde zijde van het eerste schermpje; de overeenkomstige zijde van het tweede blikje werd daarentegen geheel met koper bedekt. Dit laatste verschijnsel is aldus te verklaren: de Cu-ionen, die van de anode weggaan, staan aan het eerste blikje hunne lading af; deze verdeelt zich daarna over het geheele blikje, dat weer op zijne beurt over de geheele naar de kathode gekeerde zijde als anode fungeert ten opzichte van het tweede blikje, dat geheel verkoperd wordt.

Was het tweede platinaschermpje grooter dan het eerste, dan werd de naar de anode gekeerde zijde van het tweede diaphragma verkoperd over een gedeelte, in grootte vrijwel overeenkomende met het eerste schermpje.

Ik herhaalde vervolgens de proef met een platinaschermpje, dat het bakje wèl geheel in twee deelen verdeelde, maar in het midden van eene kleine opening was voorzien. Evenals een deel der stroomlijnen in sommige van de vorige proeven om het platinablikje heengingen, zoo is hier eene contractie der stroomlijnen naar de opening toe te verwachten; sommige stroomlijnen zullen van haar rechten weg afwijken en de opening verkiezen boven den weg door het plaatje. Tot bewijs hiervan strekt een onbedekt gebleven kringvormig gedeelte van het blikje rondom den rand der opening.

Eene reeks proefnemingen met openingen van verschillende middellijn gaf de volgende resultaten:

Middellijn der opening.	Middellijn van het onbedekt gebleven gedeelte.
1 mM.	7 mM.
2 "	10 "
4 "	14 "
5 "	17 "
8 "	25 "
15 "	geheele blikje onbedekt.

afstand der electroden 3 cM., middellijn der electroden 19 mM.

Nam men het blikje zóó, dat er ook stroomlijnen om heen kunnen gaan, dan was het onbedekt gebleven gedeelte merkbaar kleiner. Bij eene opening van 1 mM. middellijn was de diameter er van 3 mM.

Het verdient opmerking, dat bij onveranderde electromotorische kracht de stroomsterkte toenam bij vergrooting van de middellijn der opening. Was b. v. bij de proef met de kleinste opening (1 mM. middellijn) de stroomsterkte na het optreden der polarisatie 0,1 ampère,

bij de grootste opening van 15 mM. middellijn bleek zij, onder overigens dezelfde omstandigheden, 0,3 amp. te bedragen.

Opmerkelijk is het, dat bij de eerste proef koperneerslag waargenomen werd op het kokertje van messinggaas, dat ik om de kathode geplaatst had, terwijl dit toch eigenlijk niets anders is dan een scherm met een groot aantal gaatjes. Volgens het voorafgaande zou het te verwachten geweest zijn, dat alle stroomlijnen door de openingen van het gaas van de anode naar de kathode gingen en dus op het metaalgaas geen koperneerslag gevormd werd. Deze afwijking lijkt mij slechts te verklaren uit het feit, dat ik het fijnste nummer messinggaas gebruikt heb, waarvan de draden, vergeleken bij de tusschenliggende openingen, een zoo groot deel van het oppervlak beslaan. Om hieromtrent zekerheid te krijgen besloot ik nog eenige proeven te nemen met messinggaas van andere nummers: reeds bij het eerstvolgend nummer — mazen van 2 mm.^{2} en draden van 0,3 mM. middellijn — werd geen spoor koper neergeslagen.

Werd de weg door de vloeistof nog aanmerkelijk langer gemaakt, dan bleek het, dat in sommige gevallen de stroom toch nog voor een gedeelte aan dezen omweg de voorkeur gaf boven den nu toch zeker veel korteren weg door het blikje heen. Dit geschiedde op de volgende manier: de anode werd weer in een platinakroes gehangen, terwijl over zijnen rand een omgebogen glazen buisje, gevuld met de kopersulfaatoplossing, hing, wat de verbinding tusschen den electrolyt binnen en buiten den kroes vormde. Zelfs al werd voor hevel een capillaire buis gebruikt, dan was reeds eene afwijking in het gelijkmatige koperneerslag waar te nemen, in den vorm van een onbedekte plek bij den onderrand der buis; in dit geval echter alleen, als de buis gehangen werd over het punt op den rand van den kroes, dat tusschen de electroden lag. Echter gaf reeds een glazen buisje van 3 mM. middellijn een begin van afwijking in het koperbeeld, ook al werd de buis gehangen over den rand van het kroesje, op het verlengde van de verbindingslijn van de middelpunten der electroden.

Er moet natuurlijk eenig verband bestaan tusschen de verkopering van het binnenoppervlak van den platinakroes in deze gevallen en het ronde koperbeeld op een tusschenhangend schermpje. Het moet mogelijk zijn, geleidelijk van het eene verschijnsel tot het andere over te gaan. Als kroes werd gebruikt een cylinder van platinablik met een middellijn van 4 cM., die aan de onderzijde in een bakje met paraffine ingesmolten was en aan de bovenzijde boven de vloeistof uitstak. De anode werd hier weer ingehangen; na stroomsluiting werd natuurlijk de binnenkant van het platinakokertje, voor zoover het met den electrolyt in aanraking kwam (ter hoogte van 50 mM.)

verkoperd. In het kokertje werd vervolgens op het verlengde van de verbindingslijn van de middelpunten der electroden een verticale spleet gemaakt, aanvankelijk van 1 mM. breed en 1 mM. hoog. Om het gaatje bleef dan wederom een gedeelte der binnenwand onbedekt. Bij vergrooting van de spleet tot 20 mM. hoogte ging het onbedekte gedeelte in een elliptischen vorm over, totdat bij eene spleethoogte van $\pm$ 25 mM. een strook van 8 mM. breedte over de geheele hoogte van den electrolyt en dus van 50 mM. hoogte niet met koper bedekt werd. Toen de spleet nog langer gemaakt werd, week het beeld langzamerhand nog verder van de randen der opening terug, om ten slotte, na ontvouwing van den cylinder tot een plat vlak, weer het gewone bekende ronde koperbeeld op te leveren.

Om de gegeven verklaring van de afwijkingen der stroomlijnen door de polarisatie van het platina nog aannemelijker te maken, werd door het inschakelen van weerstand met verschillende electromotorische krachten gewerkt. Parallel met het electrolysetoestel werd een weerstandsbank geschakeld. Door hierin den weerstand te vergrooten kon het potentiaalverschil tusschen de klemmen van het ontledingstoestel opgevoerd worden. Op een milli-ampèremeter, die in den tak van den voltameter geschakeld was, kon de stroomsterkte in dien tak afgelezen worden. Zoolang het potentiaalverschil nog kleiner was dan de electromotorische kracht der polarisatie, werd geen neerslag gevormd. Na inschakeling van meer weerstand in de bank begon door den voltameter een stroom te gaan, zonder echter een koperneerslag, zelfs na urenlange voortzetting der proef, op het blikje te doen ontstaan. Daarom kon de ontstane stroom niet zijn weg door het schermpje gekozen hebben en moest dus hier om het schermpje heen zijn gegaan. Werd wat meer weerstand ingeschakeld, dan ontstond langzamerhand een beeld op het schermpje, wèl kleiner dan in het gewone geval en veel ongelijker, maar, als men doorging met weerstand inschakelen, kreeg het beeld ook de grootte en dikte van vroeger.

Verschillende zouten gebruikte ik als electrolyt in mijne proeven, maar geen heeft zoo gemakkelijk een neerslag gegeven als kopersulfaat. Bij dit zout was het verschijnsel zoo duidelijk, dat eenmaal eene afwijking in den vorm van het beeld werd waargenomen, doordat de draad, waar de anode aan bevestigd was, niet voldoende geisoleerd was.

Geconcentreerde oplossingen van zinksulfaat, aluminiumsulfaat, nikkel- en cobaltsulfaat, ferri- en ferrosulfaat gaven beelden, de een wel wat duidelijker en sneller dan de andere, ook al zorgde ik in al deze gevallen door inschakeling van weerstand voor gelijke stroomsterkte.

Ook oplossingen van chloriden deden als electrolyt dienst. Zinkchloride en cadmiumchloride gaven geheel hetzelfde ronde beeld, maar bij die metalen, welke meer dan één chloride kunnen vormen, (b. v. ijzer), trad steeds een secundair verschijnsel op. Werd eene oplossing van cuprichloride aan electrolyse onderworpen, dan sloeg op de kathode koper neer; werd echter tusschen de electroden een platinaschermpje geplaatst, dan kwam hierop weer het ronde beeld te voorschijn, bestaande uit een witte stof, die zeer spoedig aan de lucht groen werd gekleurd en dan hygroskopisch was; vermoedelijk zal het dus cuprochloride zijn geweest, dat later weer in cuprichloride overging.

Bij gebruik van eene oplossing van mercurichloride als electrolyt werd op het platinaschermpje een wit beeld gevormd van mercurochloride.

Eene oplossing van goudchloride ($Au\ Cl_3$) gaf overeenkomstige resultaten. Hier ontstond op het platinaschermpje een roodbruinneerslag.

Met platinachloride ($H_2Pt\ Cl_6$) en een schermpje van bladgoud werd op dit laatste een geel neerslag verkregen.

Eene oplossing van ferrichloride als electrolyt veroorzaakte geen enkele maal eenig neerslag op het platina. De verklaring hiervan moet misschien gezocht worden in de oplosbaarheid van het ferrochloride, dat wellicht op het platina, evenals vroeger het koper, wordt afgescheiden.

Het is de polarisatie, die ons in de meeste vorige gevallen den weg tot verklaring heeft gewezen, maar op één punt laat zij ons in den steek. Onverklaard zijn nog steeds de merkwaardig scherpe randen van het beeld. Het is, alsof al de stroomlijnen binnen een zeker buisvormig oppervlak vrijwel hare oorspronkelijke richting behouden, terwijl de lijnen, die er even buiten vallen, plotseling sterk den invloed van het blikje ondervinden, hare richting veranderen en om het schermpje heenbuigen. Door den loop van den stroom na te cijferen zou wellicht de verklaring te vinden zijn, maar ik ben niet bij machte die te geven.

Dat mij dit tweede onderzoek practisch mogelijk was, ik dank het Prof. L. Aronstein en Prof. J. L. C. Schroeder van der Kolk, die zoo vriendelijk waren mij alle hulpmiddelen te verschaffen en den weg voor mij te effenen.

Ook Prof. H. A. Lorentz te Leiden verleende mij zijne hulp en voorlichting.

Mineralogisch Laboratorium.
Polyt. School. Delft, Jan. 1903.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan van den Heer H. E. J. G. DU BOIS, over: *„Negatiere zelf-inductie."*

§ 1. Een equatoriaal gepolariseerde tol, waarvan de draaiingsas met de veldrichting samenvalt, wordt in een uniform veld op diapolaire wijze georiënteerd, wanneer het tollen aanvankelijk om de stabiele hoofdas van het kleinste hoofdtraagheids-moment plaats grijpt [1]). Deze theoretische uitkomst werd qualitatief en quantitatief volkomen gestaafd bij een magnetokinetischen tol [2]), waarvan de constanten de volgende waren: $M = 460\,g$; $\mathfrak{M}_X = 1420$ *C.G.S.*; $K_Z = 6640$ *C.G.S.*, terwijl aan het verschil der hoofdtraagheids-momenten, $K_Z - K_X$, allerlei waarden konden worden toegekend [3]); bij al te kleine waarden van dit „traagheidsverschil" werd intusschen het tollen bedenkelijk onregelmatig tengevolge van niet volmaakte traagheidssymmetrie, van het verticale aardveld en van andere storende oorzaken. In den laatsten tijd gelukte het mij den bedoelden, op eene spits loopenden, tol in dat opzicht eenigszins te verbeteren, zoodat hij met kleinere traagheidsverschillen en dientengevolge grootere gevoeligheid nog veilig in gang kon worden gebracht.

§ 2. Daarenboven onderzocht ik eenen anderen, in een ringstelsel gemonteerden, tol. Diens vliegwiel bestond uit nikkeline; een aantal radiale spleten waren er doorgezaagd ten einde FOUCAULT-stroomen zooveel mogelijk te belemmeren; het was — op de wijze der galvanometrische magneetstelseltjes — met 9 equatoriale staalmagneten voorzien. Ten einde de ongewenschte traagheid der twee binnenste CARDANI-ringen te verminderen werden deze met U-vormig profiel uit magnalium vervaardigd; hierdoor worden zoowel doorbuiging als traagheid tot het minimum beperkt, hetgeen zich nog met eene veilige werking van den toestel laat vereenigen. De constanten bedroegen hier:

---

[1]) Versl. en Meded. Afd. Nat. **10** pp. 415, 504, 1901/2.

[2]) Arch. Néerl. (2) **6** p. 581, 1901 (Bosscha-Bundel).

[3]) *Notatie* (cf. loc. cit. § 3): M, massa; D, dichtheid; V, volume eener spheroïde; V', volume harer bewegingsspheer; e, excentriciteit; m, verhouding der assen; $\mathfrak{k} = (Z, \mathfrak{H})$; $\mathfrak{m} = \sin \mathfrak{k}$; K_X, K_Y, K_Z, hoofdtraagheids-momenten; $\mathfrak{k} = 1 - K_X/K_Z$, traagheids-coëfficient. — T, tijd; τ, periode; $\mathfrak{C}$, hoeksnelheid; E, veldvrije kinetische energie; $\mathfrak{H}$, veldintensiteit; $\mathfrak{M}$, magnetisch moment; $\mathfrak{J}$, magnetisatie; N_X, ontmagnetiseerings-factor; $\varkappa, \varkappa', \varkappa''$, susceptibiliteit; μ, μ', μ'', permeabiliteit. — I, stroom; E_e, electromotorische kracht; E_m, hare maximumwaarde; L, lengte en n, aantal windingen eener solenoïde; R, OHM'sche weerstand; Λ, inductantie, Y, reactantie; J, impedantie; φ, phasenhoek; N, stroomfrequentie; C capaciteit.

$M = 990\ g$ $\quad \mathfrak{M}_X = 8000$ *C.G.S.*

$K_Z = 31300,\quad K_Y = 20700,\quad K_X = 22000$ *C.G.S.*

Met behulp van „polaire" loodmassa's op de spil konden K_Y en K_X vergroot worden, terwijl K_Z daarbij vrijwel onveranderd bleef. De massa's van den binnensten en middelsten magnaliumring bedroegen resp. slechts 51 g en 61 g, hunne traagheids-momenten t. o. eener middellijn resp. 1700 en 2600 *C.G.S,*

§ 3. Zoodra de spil eenen eindigen hoek met de — steeds met het veld gelijk gerichte — permanente draaiingsas vormt, beginnen de ringen zich eveneens te bewegen. Vandaar dat het uiteinde der spil feitelijk eene ellips beschrijft, die men gemakkelijk kan doen opteekenen; terwijl nu bij gebruik van geelkoperen ringen de groote as bijna 30 percent meer bedroeg, leveren de magnaliumringen eene ellips, waarvan de assen slechts eenige percenten van elkander verschillen. Intusschen blijkt uit de hierboven medegedeelde gegevens de moeilijkheid om het feitelijk in werking tredende equatoriale traagheids-moment behoorlijk in rekening te brengen; vandaar dat voor een quantitatieven toets der theoretische vergelijking de op spitsen loopende tollen beslist de voorkeur verdienen; bij deze is echter het bereik van den hoek θ tusschen de spil en de — alsdan noodzakelijk verticale — veldrichting uit den aard der zaak vrij beperkt. Daarentegen kon deze hoek bij den hier beschreven tol waarden van 50'—55° bereiken en kon tevens met grootere gevoeligheid worden gewerkt. Wanneer men het geïnduceerde moment $\mathfrak{M}_z$ per eenheidsveld (gauss) deelt door het volume van den tol, verkrijgt men eene grootheid $\varkappa$, die men alsdan zijne gemiddelde susceptibiliteit kan noemen. Deelt men daarentegen door het volume der bewegingsspheer, d.w.z. van de bolvormige ruimte die het vliegwiel kan bestrijken, dan blijkt het aldus berekende quotient $\varkappa'$ in menig opzicht nog doeltreffender. Uit de proeven viel nu af te leiden dat deze getallen bij langzame en gemiddelde hoeksnelheid van den tol negatieve waarden bereiken, die ook de gemiddelde permeabiliteit negatief doen worden; immers daartoe moet

$$\varkappa' < -\frac{1}{4\pi}.$$

§ 4. Ten einde dit eigenaardige verschijnsel zooveel mogelijk te doen uitkomen is het in de eerste plaats noodig den tol bijna uitsluitend uit hard staal te doen bestaan. Ter opsporing van de gunstigste voorwaarden stelle men zich eenen idealen tol voor, die geheel door vooruitberekening kan worden bepaald, althans theoretisch: Eene stalen

spheroïde, symmetrisch om hare figuuras Z, is volgens eene harer equatoriale assen X gemagnetiseerd ; met behulp van kleine polaire platina-massa's op de uiteinden der met de Z-as samenvallende spil kan aan $K_Z - K_X$ eene kleine negatieve waarde worden toegekend. Beperkt men zich eenvoudigheidshalve tot het isoperiodische geval, waarvan trouwens bij geringe spilafwijking de isokinetische en adiabatische vergelijkingen slechts weinig verschillen, dan geldt de eenvoudige formule [loc. cit § 15 (IIa)]

$$\mathfrak{m} = \frac{\mathfrak{M}\mathfrak{H}}{2Et}.$$

Nu is $E = {}^1/_2\, \mathfrak{C}^2\, K_Z = 2\,\pi^2\, K_Z/\tau^2$; bovendien heeft men $\mathfrak{M}_z = \mathfrak{M}.n$ en $\mathfrak{M} = \mathfrak{J}\, V$, zoodat men verkrijgt :

$$\varkappa = \frac{\mathfrak{M}_z}{V\mathfrak{H}} = \frac{\mathfrak{J}^2 V \tau^2}{4\pi^2 K_Z t}.$$

Voor niet te kleine waarden van den ontmagnetiseerings-factor volgens de X-as, b.v. voor $N_X > 0{,}2$ kan men schrijven [1])

$$\mathfrak{J} = \frac{\mathfrak{H}_c}{N_X} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

terwijl

$$N_X = \frac{2\pi}{e^2}\left\{\sqrt{\left(\frac{1}{e^2}-1\right)}\, arcsin\, e - (1-e^2)\right\} = \frac{2\pi}{1-m^2}\left\{\frac{m}{\sqrt{1-m^2}}\, arccos\, m - m^2\right\},$$

waarbij $\mathfrak{H}_c$ de coërcitieve intensiteit voorstelt ; e, de excentriciteit der meridiaanellips, m de verhouding harer assen $2c/2a$. Voor het grootste hoofdtraagheids-moment der spheroïde geldt de formule

$$K_Z = \frac{2}{5} a^2 VD = \frac{8\pi}{15}\, m\, a^5\, D$$

terwijl

$$K_X = \frac{1}{5}(a^2 + c^2) VD = \frac{4\pi}{15}\, m\,(1 + m^2)\, a^5\, D.$$

Hieruit vindt men dan voor $\varkappa' = \varkappa\, V/V'$ de uitdrukking

$$\varkappa' = m\varkappa = \frac{5}{32\pi^4} \frac{(1-m^2)^3}{m\,(arccos\, m - m\sqrt{1-m^2})^2} \frac{\mathfrak{H}_c{}^2 \tau^2}{a^2 D_i}. \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

§ 5. Voor de beide uiterste gevallen, t. w. dat van den bol $[m = 1]$ en dat van eene dunne spheroïde, ontaardt deze formule:

$$\varkappa' = \varkappa = \frac{45}{128\pi^4} \frac{\mathfrak{H}_c{}^2 \tau^2}{a^2 D_i}\,; \qquad [m = 1]$$

en

$$\varkappa' = \frac{5}{8\pi^6} \frac{1}{m} \frac{\mathfrak{H}_c{}^2 \tau^2}{a^2 D_i}. \qquad [m \text{ conv. } 0]$$

---

[1]) cf. H. du Bois & E. Taylor Jones, Elektrotechn. Zeitschrift **17** p. 543, 1896.

Gaat men nu het beloop van den factor in (2) na als functie van m dan blijkt dat deze, uitgaande van $m = 1$, bij het afnemen van m aanvankelijk uiterst weinig, voor $m < 0{,}5$ iets meer, en ten slotte vrij aanmerkelijk toeneemt. Vandaar dus de verkieselijkheid van dunne spheroïden; intusschen zoude men daarmede niet te ver kunnen gaan, aangezien eensdeels de formule (1) dan niet meer zoude gelden, en anderdeels het polaire traagheidsmoment der platina-massa's niet meer t. o. van K_Z zouden mogen worden verwaarloosd. Beschouwt men volkomen gelijkvormige tollen, waarvoor dus de traagheids-coëfficiënt, $\mathfrak{k} = const.$, dan blijken cet. paribus de kleinste voor het beoogde doel het meest geschikt, aangezien a^2 in den noemer voorkomt. Ten einde de vergelijking (2) aan een concreet voorbeeld te toetsen, stelle men $m = 0{,}03$, $a = 0{,}5$ *cm* [1]), $\mathfrak{k} = -0{,}01$; $D = 7{,}7$; $\mathfrak{H}_c = 90$ gauss (b.v. voor molybdeenstaal volgens Mevr. Skl. Curie) dan wordt

$$\varkappa' = -0{,}0237 \cdot \frac{\overline{90}^2 \tau^2}{\overline{0{,}5}^2 \times 7{,}7 \times 0{,}01} = -10\,000\,\tau^2 ;$$

en derhalve

$$\mu' = -40\,000\,\pi\,\tau^2 + 1.$$

Een dergelijke tol zoude bij eene periode van $0{,}01''$ nog eene gemiddelde susceptibiliteit -1, eene permeabiliteit $-11{,}566$ vertoonen, terwijl laatstgenoemde eerst bij 354 omwentelingen per seconde nul zoude worden. Ofschoon tolletjes van zoodanige gevoeligheid nog niet konden worden onderzocht, mag hunne theorie over 't algemeen als voldoende experimenteel bevestigd worden beschouwd; m.i. bestaat er althans geene reden om de juistheid van bovenstaande berekening te betwijfelen; ook is het niet waarschijnlijk dat de beweging alsdan labiel zoude worden. De verkregen uitkomsten voor den idealen spheroïdalen tol leveren een voldoenden leiddraad voor de constructie; Maxwell heeft aangetoond hoe men onregelmatigheden der beweging met behulp van een stelsel van stelschroefjes kan corrigeeren. De verder uit het bovenstaande af te leiden gevolgtrekkingen blijven dus ook niet enkel tot het abstract theoretische beperkt.

§ 6. Uit een en ander blijkt voldoende de mogelijkheid om in het veld van een stroomgeleider dergelijke tollen op zoodanige wijze aan te brengen, dat de gemiddelde permeabiliteit der omgeving negatief wordt. Men stelle zich b.v. een aantal gelijke, onderling onafhankelijke tollen voor, trapsgewijze geplaatst op de sporten van een verticaal laddertje, binnen eene nauw daaromheen sluitende lange solenoïde, zoodat de bewegingsspheeren der tollen elkander

[1]) Dit komt ongeveer overeen met de afmetingen van een afgesleten stuiver.

raken ; hun gezamenlijke volume bedraagt dan 2/3 van de geheele cylindrische ruimte ; de gemiddelde susceptibiliteit $\varkappa''$ binnen laatstgenoemde is dus $\varkappa'' = 2/3\,\varkappa'$, de gemiddelde permeabiliteit $\mu'' = \frac{8\pi}{3}\varkappa' + 1$. Wanneer de solenoïde uit n windingen bestaat van zeer dunnen draad, zoodat de windingsinhoud niet merkbaar van πa^2 afwijkt, dan bedraagt bij genoegzame lengte L van de klos de inductantie (coëfficient van zelf-inductie)

$$A = \frac{4\pi^2 n^2 a^2}{L}\mu'',$$

waarin de voorafgaande uitdrukkingen onmiddellijk kunnen worden gesubstitueerd. Eene negatieve, of wel in 't bijzonder eene waarde nul van de permeabiliteit brengt dus hetzelfde mede voor de inductantie. Wanneer $|A|$ de numerieke waarde van laatstgenoemde voorstelt, moet derhalve met het oog op deze mogelijkheid het teeken $\pm$ worden aangebracht in de bekende differentiaalvergelijking voor de veranderlijke stroomen in eene gesloten stroomketen

$$RI \pm |A|\frac{dI}{dT} = E_e\ .$$

§ 7. Aangezien de veranderingen van het veld uitdrukkelijk als geleidelijk en langzaam genoeg moeten worden ondersteld (loc. cit, §§ 6, 13) kan men voorshands van plotselinge stroomvariaties afzien en zich bepalen tot het geval dat E_e b.v. eene sinoïdale, laag-frequente electromotorische kracht voorstelt, aldus

$$E_e = E_m\, sin\,(2\pi NT)\,,$$

waarvan de frequentie, N, gering is vergeleken met de reciproke periode, $1/\tau$, van de tollen.

Men toont dan gemakkelijk aan dat de bekende oplossing van bovenstaande differentiaalvergelijking met gebruik van het $\mp$-teeken ook in het onderhavige geval juist blijft ; zij luidt dan

$$I = \frac{E_m}{J}\,sin\,(2\pi NT \mp |\varphi|)\,;$$

zooals trouwens ook blijkt uit eene beschouwing van het gebruikelijke „polaire diagram" voor sinoïdale grootheden. Hieromtrent valt nu nog het volgende op te merken : De z.g. reactantie, $Y = 2\pi NA$ heeft hetzelfde teeken als de inductantie ; hetzelfde geldt voor den phasenhoek $\varphi = arc\,tg\ Y/R$; vandaar dat waar gewoonlijk de stroom t. o. der *E.M.K.* ten achter blijft, in het hier behandelde geval daarentegen juist de stroomphase vóórijlt. De impedantie $J = +\sqrt{R^2 + Y^2}$ blijft ook hier eene essentiëel positieve grootheid evenals de Ohm'sche weerstand zulks van nature is, en hangt blijkbaar enkel af van de

numerieke waarde der inductantie; zij bepaalt de „smorende" (= drosselnde, choking) werking der klos op eenen wisselstroom.

§ 8. Vroeger (loc. cit. § 14) werd aangetoond dat over 't algemeen bij diapolaire inductie een toenemend veld arbeid opneemt, een afnemend veld arbeid verricht, en werd nagegaan hoe deze in verschillende gevallen door de kinetische energie van den tol of door een energie-reservoir kan worden geleverd of opgeslorpt. In het concreete geval van eenen wisselstroom ontstaat dus een voortdurend wisselende overgang van energie tusschen den stroomgenerator en het agens hetgeen de tollen drijft, zonder dat een van beiden hierbij op den duur wint of verliest. De bekende verhouding, $\cos \varphi$, tusschen den feitelijken en den schijnbaren arbeid bij eenen sinoïdalen wisselstroom, is onafhankelijk van het teeken van φ en geldt dus ook hier, zooals men trouwens ook rechtstreeks kan bewijzen.

De theoretische werking der beschreven klos gelijkt in menig opzicht op die van eenen condensator; toch is haar karakter verschillend aangezien eene negatieve inductantie en eene capaciteit geene gelijksoortige begrippen zijn. Zoo bedraagt de vóórijling van den wisselstroom in eene ongesloten condensatorketen zonder weerstand en inductantie altijd $\pi/2$, onafhankelijk van de capaciteit. De eigenaardige en belangrijke reactie van eenen parallel geschakelden condensator op eene gesloten keten bereikt een maximum voor eene bepaalde frequentie, $N = 1/2\pi\sqrt{AC}$. Van dergelijke resonantieverschijnselen is bij eenvoudige negatieve inductantie geen sprake; de frequentie behoort enkel te voldoen aan de voorwaarde gering te zijn t. o. van $1/\tau$. Wanneer een hoofdstroom gesplitst werd door twee gelijke naast elkander geschakelde klossen van geringen weerstand, wier inductanties resp. $+ \mid A \mid$ en $- \mid A \mid$ bedragen, dan zoude de wisselstroom door de eerste bij de *E.M.K.* van den hoofdstroom evenveel ten achter blijven als zijne phase in de laatste zoude vóórijlen; en de onderling gelijke amplitudines der wisselstroomen in die beide klossen zouden die van den hoofdstroom aanmerkelijk kunnen overtreffen.

Utrecht, 30 Januari 1903.

Scheikunde. — De Secretaris biedt namens den Heer Franchimont eene mededeeling aan: *„Over de zoogenaamde verbindingen van sulfoncarboonzure zouten met neutrale zwavelzure esters."*

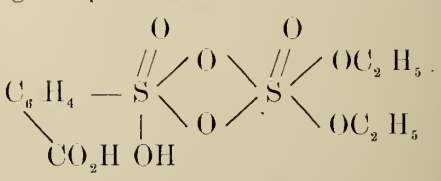
In het jaar 1879 werd in het laboratorium van Geuther in Jena toevallig de eerste dezer soort van verbindingen verkregen door Laube. Hij wilde sulfonazijnzuurnatrium met natriumamalgama en water

reduceeren maar kreeg, na aanzuring met zwavelzuur, indamping en uittrekking met absoluten alcohol, in plaats van het gezochte reductie-product, een zure vloeistof die met bariumcarbonaat een zout gaf van de empirische samenstelling $C_6 H_{14} Ba S_2 O_{10}$. Dit zout heeft dus de samenstelling van een molecuul bariumsulfonacetaat plus een molecuul aethylsulfaat plus een molecuul water, en kan, volgens GEUTHER, als een derivaat van een dizwavelzuur worden opgevat, waarin twee waterstofatomen door aethylgroepen en een groep OH door de groep CH_2—COOH vervangen zijn. Hij kreeg dezelfde verbinding door een mengsel van sulfonazijnzuurnatrium, zuurnatriumsulfaat en alcohol te digereeren. Het zuur werd „*Diaethylessigdischwefelsäure*" genoemd. Azijnzuur zelf gaf een dergelijke verbinding niet.

In 1883 werd in 't zelfde laboratorium door STENGEL beproefd eene dergelijke verbinding te krijgen met metasulfobenzoëzuur, hetgeen hem gelukte; de analyse gaf de samenstelling $C_{11} H_{14} O_7 S_2 Ba + 3^1/_2 H_2O$. Het zuur werd „*Diaethylbenzoëdischwefelsäure*" genoemd. Analoge verbindingen werden ook met methyl- en propylalcohol verkregen. Benzoëzuur zelf echter gaf een dergelijke verbinding niet en 't wordt dus aan de sulfonzuurgroep toegeschreven.

ENGELCKE kreeg soortgelijke verbindingen met isaethionzuur, maar niet met benzolsulfonzuur en NITHACK evenmin met methylsulfonzuur.

GEUTHER vatte deze verbindingen op als zouten van een derivaat van dizwavelzuur $S_2 O_8 H_4$ b.v.



In BEILSTEIN's Handbuch worden deze verbindingen echter als dubbelverbindingen van sulfoncarboonzure zouten met neutrale zwavelzure esters beschreven.

Tegen deze opvatting nu bestonden sedert lang bij mij ernstige bezwaren. Reeds had ik de proeven met sulfonazijnzuur en metasulfobenzoëzuur nagedaan, maar geen zuivere verbindingen verkregen. Ook eene synthese uit de sulfoncarboonzure zouten met dimethylsulfaat en diaethylsulfaat gelukte mij niet. De verschijnselen echter daarbij opgemerkt, gaven mij aanleiding Dr. ATTEMA te verzoeken langs een anderen weg te trachten verbindingen te krijgen van dezelfde empirische samenstelling n.l. door de bariumzouten van de zure esters van het metasulfobenzoëzuur te samen te brengen met de bariumzouten der alkylzwavelzuren in verhouding hunner molecuulgewichten. Geven

zij in deze verhouding eene verbinding, dan heeft die dezelfde empirische samenstelling als de vorengenoemde.

Dr. Attema nu nam waar, dat uit eene oplossing van moleculaire hoeveelheden van het bariumzout van den aethylester van metasulfobenzoëzuur en bariumaethylsulfaat, bij verdamping eerst het grootste gedeelte van het aethylbariumzout van metasulfobenzoëzuur zich in fraaie kristallen afscheidde, waarna eene dubbelverbinding van de beide bariumzouten in den vorm van groote rosetten van teere naaldvormige kristallen voor den dag kwam, terwijl uit de moederloog bariumaethylsulfaat werd verkregen. Neemt men eene overmaat van bariumaethylsulfaat, bv. 1 gr. bariumesterzout op 5 gr. bariumaethylsulfaat, dan scheidt zich dadelijk de dubbelverbinding af en uit de moederloog krijgt men bariumaethylsulfaat. De dubbelverbinding is niet uit water om te kristalliseeren; hare oplossing in water vertoont dezelfde verschijnselen als die van moleculaire hoeveelheden der twee zouten, eerst kristalliseert bij indamping het bariumesterzout uit, dan de dubbelverbinding eindelijk het bariumaethylsulfaat. Uit alcohol is de dubbelverbinding evenmin om te kristalliseeren. Zij werd derhalve door sterk afpersen van de moederloog bevrijd en geanalyseerd. Bij drie verschillende bereidingen stemden de resultaten overeen en kreeg hij voor de samenstelling:

$$\left(C_6 H_4 \begin{matrix} \diagup CO_2 C_2 H_5 \\ \diagdown SO_3 \end{matrix} \right)_2 Ba + (C_2 H_5 SO_4)_2 Ba + 6 H_2O.$$

Dr. Attema heeft vervolgens de bereidingswijze van Stengel nagedaan, maar kreeg ook hierbij eerst het aethylbariumzout van het metasulfobenzoëzuur, daarna, ofschoon niet zoo gemakkelijk, de dubbelverbinding. Analoog resultaat leverde de methylverbinding op.

Men mag dus wel aannemen dat de verbindingen van sulfoncarboonzure zouten met neutrale zwavelzure esters niet bestaan, maar wel dubbelverbindingen van zouten der zure esters van sulfoncarboonzuren met zouten der zure esters van zwavelzuur. Dit resultaat geeft tot tal van vragen aanleiding, waarvan Dr. Attema zich voorstelt er eenige proefondervindelijk te beantwoorden. Beide zouten zijn alkylmetaalzouten van tweebasische zuren wier zuurfuncties, althans zeker bij 't metasulfobenzoëzuur, van zeer verschillende sterkte zijn, terwijl het zwavelzuur als oxysulfonzuur eenigszins vergelijkbaar is met het isaethionzuur, dat de eigenschap ook vertoont.

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: *„Over het electromotorisch gedrag van amalgamen en legeeringen."*

I. Reeds geruimen tijd geleden stelde ik de nauwkeurige uitdrukking op voor het potentiaalverschil tusschen een willekeurige (vaste of vloeibare) oplossing van twee metalen eenerzijds, en een electrolyt, waarin de Ionen dezer beide metalen voorkomen, anderzijds. Daaraan knoopte ik verschillende beschouwingen vast, welke ik thans wensch te publiceeren, nu onlangs een arbeid van REINDERS verscheen: *„Het galvanisch element en de phasenleer"* [Versl. K. A. v. W. 28 Juni 1902; Z. f. Ph. Ch. **42**, 225 (1902)], waarin ook dit onderwerp — evenwel slechts kortelijk — ter sprake kwam.

Onderstellen wij het geval, dat een oplossing der beide metalen in *alle* verhoudingen mogelijk is. Bij *vloeibare* amalgamen of legeeringen boven het smeltpunt der beide metalen is dit zeker mogelijk, maar ook bij *vaste* oplossingen van twee metalen kan men zich een dergelijk geval — zij het dan ook soms metastabiel — ten minste denken.

Zij M de metaalphase, E de vloeibare electrolyt, waarin de Ionen der *beide* metalen aanwezig zijn. Het *meest positieve* metaal zij M_1, het meest negatieve M_2. Voor het evenwicht tusschen M_1 en de Ionen van M_1 heeft men dan:

$$\frac{\mu_{e_1} - \mu_{m_1}}{r_1 \varepsilon} de + (V_e - V_m)\, de = 0.$$

In deze vergelijking stellen μ_{m_1} en μ_{e_1} resp. de moleculaire thermodynamische potentialen voor van het eerste metaal in het amalgaam en van de correspondeerende metaal-ionen in den electrolyt; V_m en V_e zijn de electrische potentialen aan beide zijden der gevormde electrische dubbellaag. De opgeschreven betrekking wordt onmiddellijk verkregen door virtueel een zoodanige hoeveelheid metaal-ionen uit het amalgaam naar den electrolyt te transporteeren, dat *de* electriciteits-eenheden worden overgevoerd. De eerste term moet daarbij door $r_1 \varepsilon$ gedeeld worden, omdat dit de lading van een Gr. mol. voorstelt, als r_1 de valentie is en ε de lading van een Gr. aeq. Stelt men nu $V_e - V_m = \Delta$, dan heeft men dus:

$$\Delta = \frac{\mu_{m_1} - \mu_{e_1}}{r_1 \varepsilon} = \frac{\mu_{m_2} - \mu_{e_2}}{r_2 \varepsilon}, \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

daar voor het tweede metaal het zelfde geldt [1]).

[1]) Bij al deze berekeningen wordt afgezien van de (geringe) correctie, welke zou moeten aangebracht worden tengevolge van capillaire veranderingen in de grenslaag. Zie mijne verhandeling over den capillair-electrometer (Versl. K. A. v. W. 11 April 1902; Arch. Néerl. Oct. 1902.)

Deze geheel algemeene betrekking voor Δ zullen wij nu vervormen. Bij mengsels kan men altijd schrijven:

$$\mu = \mu' + RT \log c,$$

wanneer c de concentratie is van den beschouwden component. Duiden wij de mengingsverhouding in de metaalphase aan door $1-x$ (voor het metaal M_1) en door x (voor M_2), dan heeft men dus:

$$\Delta = \frac{(\mu'_{m_1} - \mu'_{e_1}) + RT \log \frac{1-x}{c_1}}{\nu_1 \varepsilon} = \frac{(\mu'_{m_2} - \mu'_{e_2}) + RT \log \frac{x}{c_2}}{\nu_2 \varepsilon},$$

in welke vergelijking de functies μ' in het algemeen nog, behalve van T, van x of van c afhankelijk zijn. Alleen bij uiterst verdunde oplossingen mag men ze onafhankelijk van de concentratie beschouwen.

Stellen wij nu verder:

$$\mu'_{m_1} - \mu'_{e_1} = RT \log K_1 \; ; \quad \mu'_{m_2} - \mu'_{e_2} = RT \log K_2, \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

dan ontstaat:

$$\Delta = \frac{RT}{\nu_1 \varepsilon} \log \frac{K_1(1-x)}{c_1} = \frac{RT}{\nu_2 \varepsilon} \log \frac{K_2 x}{c_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

In dezen vorm is de uitdrukking door NERNST gegeven [1]), behalve dat de afleiding geheel anders was, en de factoren $1-x$ en x ontbraken, welk verzuim REINDERS — evenwel door een eenigszins onzekere redeneering — hersteld heeft. Verder schrijft NERNST in plaats van $\frac{K}{c}$ altijd $\frac{P}{p}$, waarin dan P de „oplossingsdruk" van het metaal, p de „osmotische" druk der metaalionen is. Deze grootheden zijn echter bij verdunde oplossingen met onze K en c evenredig. Maar terwijl bij NERNST de thermodynamische beteekenis van de grootheden P vrij duister blijft, is dit bij onze afleiding niet het geval, daar de grootheden K gegeven zijn door de betrekking (a).

Men kan nu evenwel gemakkelijk nog verder gaan, en de dubbele vergelijking (2) in één enkele omzetten. Onmiddellijk volgt nl. uit (2):

$$\left(\frac{K_1(1-x)}{c_1}\right)^{\frac{1}{\nu_1}} = \left(\frac{K_2 x}{c_2}\right)^{\frac{1}{\nu_2}},$$

of, als $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ is:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{K_1(1-x)}{K_2 x}.$$

Stelt men nu de *totale* concentratie der metaalionen, nl. $c_1 + c_2$, door c voor, dan is dus:

[1]) Z. f. Ph. Ch. **22**, 540 (1897).

$$c_2 = \frac{c}{1 + \frac{K_1(1-x)}{K_2 x}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Substitutie in de tweede vergelijking (2) geeft nu:

$$\Delta = \frac{RT}{\nu\varepsilon} log \frac{1}{c} [K_1(1-x) + K_2 x].$$

Voor $T = 273 + 18$ en $c = 1$ wordt de voorfactor:

$$\frac{RT}{\varepsilon} = 0{,}0001984 \times 291{,}15 = 0{,}05777.$$

Dan is de NEPER'sche log tevens herleid tot de gewone log, terwijl Δ is uitgedrukt in Volts. De formule wordt dan:

$$\underset{c=1}{\Delta_{18°}} = \frac{0{,}0578}{\nu} log^{10} [K_1(1-x) + K_2 x]. \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

Men kan de grootheden K_1 en K_2 natuurlijk altijd zóó bepalen (door toevoeging van een constante bij de constante van μ'_c) dat $c=1$ korrespondeert met een *normale* Ionen-oplossing in den electrolyt. Wil men Δ bepalen voor een andere temperatuur, dan heeft men slechts te vermenigvuldigen met $1 + \frac{t-18}{291}$, terwijl men er op letten moest dat dan ook K_1 en K_2 een verandering zullen ondergaan. Is de concentratie c niet $= 1$, dan moet bij 18° van Δ nog $\frac{0{,}0578}{\nu} log^{10} c$ worden afgetrokken.

Uit de formules (2) en (3) blijkt ten duidelijkste, dat er slechts *eene* Ionen-concentratie c_2 is bij gegeven c en x, die met de *beide* metalen *tegelijk* in evenwicht is. Mocht dit evenwicht aanvankelijk niet aanwezig zijn — zijn er bv. bij een tinamalgaam betrekkelijk te veel kwikionen in den electrolyt — dan zullen deze zóólang op het amalgaam neerslaan, terwijl een electrisch aequivalente hoeveelheid tinionen uit het amalgaam naar den electrolyt in oplossing gaan, tot de evenwichtsverhouding ingetreden is.

Zijn ν_1 en ν_2 (de valentiën) gelijk, zooals in het voorbeeld van tin en kwik (beide $= 2$), dan zal c, de *totale* concentratie, bij die uitwisseling *standvastig* blijven. Was c derhalve oorspronkelijk $= 1$, dan *blijft* de totale concentratie normaal; alleen verandert de verhouding van c_1 en c_2 zoolang tot aan de betrekking (3) voldaan is.

II. De formule (4) stelt de door mij reeds vroeger gevonden einduitdrukking voor. Zij drukt $\underset{c=1}{\Delta_{18°}}$ geheel ondubbelzinnig uit, als K_1, K_2 en x bekend zijn. De formule (3) geeft dan verder de be-

trekking aan tusschen c_2 en $c\,(=1)$. Zooals wij reeds opmerkten, blijven de grootheden K_1 en K_2 in het algemeen functiën van x; later (in III) komen wij daarop nog nader terug, maar in het nu volgende zullen deze grootheden voorloopig als constanten (d.w.z. als zuivere functiën van T) behandeld worden.

Meestal is K_1 ontzettend groot in vergelijking met K_2. Nemen wij bv. voor M_1 *tin*, voor M_2 *kwik*, dan is voor normale oplossingen ($c = 1$) volgens de opgave van WILSMORE [1]) $\Delta_1 = -0{,}085$ [2]), $\Delta_2 = -1{,}027$, waaruit volgt:

$$\underline{K_1 = 10^{-3}} \quad ; \quad \underline{K_2 = 10^{-35{,}6}} \,.$$

Men mag dus *voor bijna het geheele mengingsgebied* van het amalgaam, van af $x = 0$ (zuiver tin) tot aan $x = 1 - 10^{-30}$ ongeveer, met volkomen nauwkeurigheid schrijven:

$$\Delta = 0{,}0289\, log^{10} K_1\,(1 - x),$$

met weglating van $K_2 x$. Daar $0{,}0289\, log^{10} K_1 = \Delta_1$ is, zoo kan men ook schrijven:

$$\underline{\Delta = \Delta_1 + 0{,}0289\, log^{10}\,(1 - x)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4a)$$

Het potentiaalverschil verandert dus tusschen $x{=}0$ en $x{=}1{-}10^{-30}$ *alleen tengevolge der veranderende waarde van* $1{-}x$ [3]). Zoo heeft men bv.

$x = 0$	$\Delta = \Delta_1 - 0 \quad = -0{,}085$
$= 0{,}1$	$= \Delta_1 - 0{,}0013 = -0{,}086$
$= 0{,}5$	$= \Delta_1 - 0{,}0087 = -0{,}094$
$= 0{,}9$	$= \Delta_1 - 0{,}0289 = -0{,}114$
$= 0{,}99$	$= \Delta_1 - 0{,}0578 = -0{,}143$
$= 0{,}999$	$= \Delta_1 - 0{,}0867 = -0{,}172$
$= 1{-}10^{-10}$	$= \Delta_1 - 0{,}289 \; = -0{,}374$
$= 1{-}10^{-20}$	$= \Delta_1 - 0{,}578 \; = -0{,}663$
$= 1-10^{-30}$	$= \Delta_1 - 0{,}867 \; = -0{,}952$

Wij zien hieruit, dat zelfs bij $x = 0{,}999$ Δ nog maar weinig van de waarde Δ_1 bij $x = 0$ (zuiver tin) verwijderd is, en nog zeer ver van de waarde $\Delta_2 = -1{,}027$ bij $x = 1$ (zuiver kwik), niettegenstaande het amalgaam reeds bijna zuiver kwik is. Van de kromme,

[1]) Z. f. Ph. Ch. **36**, 91, 97. Zie ook id., **35**, 291, 333.

[2]) De opgave geeft aan $< -0{,}085$. Had men in plaats van tin het nog positievere metaal cadmium genomen, dan was $\Delta_1 = 0{,}143$, $K_1 = 10^5$ geweest. En voor zink zou zelfs $\Delta_1 = 0{,}493$, $K_1 = 10^{17}$ geworden zijn.

[3]) Wij herinneren er nogmaals aan, dat de temperatuur zoodanig moet gedacht worden, dat de menging der beide metalen in *alle* verhoudingen mogelijk is. Daar bij tin en kwik die temperatuur boven 232° ligt, moet men zich alle waarden van Δ voor die temperatuur gecorrigeerd denken. In V zullen wij het geval van begrensde mengbaarheid beschouwen.

welke Δ in afhankelijkheid van x aangeeft, loopt dus het deel van $x = 0$ tot $x = 0{,}999$ nagenoeg horizontaal (AB in fig. 1), terwijl een groot deel, overeenstemmende met waarden van x tusschen 0,999 en 1 practisch geheel met de ordinaat van $x=1$ samenvalt (BC in fig 1).

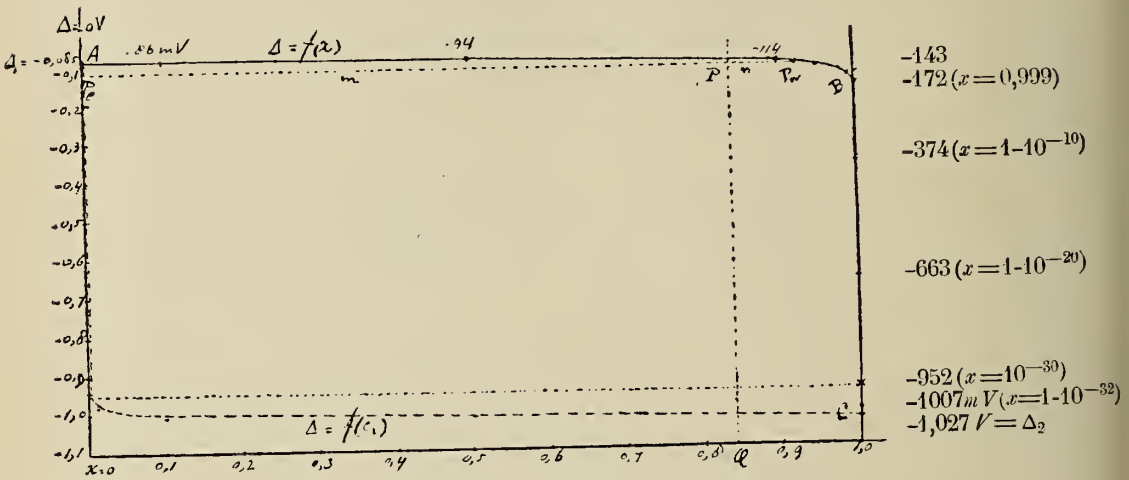


Fig. 1.

Wil men Δ berekenen tusschen $x = 1-10^{-30}$ en 1, dan kan men K_2 niet langer t. o. v. $K_1(1-x)$ verwaarloozen, en moet men schrijven:

$$\Delta = 0{,}0289\ log^{10}\ [10^{-3}(1-x) + 10^{-35{,}6}],$$

waarbij x (naast K_2) $= 1$ gesteld is. Men heeft dan verder:

$$\Delta = 0{,}0289\ log^{10}\ [10^{-35.6}(1 + 10^{32{,}6}(1 - x))]$$

of

$$\underline{\Delta = \Delta_2 + 0{,}0289\ log^{10}\ (1 + 10^{32{,}6}(1 - x))} \quad . \quad . \quad . \quad (4b)$$

Dit geeft bv.:

$x = 1-10^{-32}$ $\quad \Delta = \Delta_2 + 0{,}0202 = -1{,}007$

$x = 1-10^{-34}$ $\quad \Delta = \Delta_2 + 0{,}0005 = -1{,}026^5$,

terwijl alle waarden boven $1-10^{-34}$ praktisch $= \Delta_2$ zijn.

De in bovenstaande figuur *gestippelde* lijn geeft Δ in functie der concentratie c_2 der kwik-ionen in den electrolyt aan (betrokken op $c = 1$). Bijeenbehoorende waarden van x en c_2 worden dus gevormd door de abscissen der snijpunten van elke horizontale lijn met de beide krommen. Schrijft men formule (3):

$$c_2 = \frac{1}{1 + 10^{32{,}6}\dfrac{1-x}{x}},$$

of, met weglating van den term 1 in den noemer, wat tot aan $x = 1-10^{-30}$ geoorloofd is:

$$\underline{c_2 = 10^{-32{,}6}\frac{x}{1-x}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3a)$$

dan ziet men, dat c_2 praktisch $= 0$ is van $x = 0$ tot $x = 1 - 10^{-30}$. Voor $x = 0{,}999$ bv. is $c_2 = 10^{-29{,}6}$, voor $x = 1 - 10^{-30}$ is c_2 nog slechts $= 10^{-2{,}6} = 0{,}0025$. Eerst voor de allerlaatste waarden van x, van $1 - 10^{-30}$ tot 1, krijgt c_2 waarde, en verandert rapide van bijna 0 tot 1. Een groot deel der gestippelde lijn valt dus in de figuur samen met de ordinaat van $x = 0$. Nagenoeg alle Ionen in den electrolyt zijn tin-ionen: de oorspronkelijk daarin aanwezige kwik-ionen hebben zich bijna volledig op het amalgaam neergeslagen, tegen uitwisseling van een electrisch aequivalente hoeveelheid tin-ionen, die uit het amalgaam in oplossing zijn gegaan.

Wil men een directe vergelijking opstellen voor Δ in functie van c_2, dan heeft men uit

$$\left.\begin{aligned} \Delta &= 0{,}0289\, log^{10}\,(K_1\,(1-x) + K_2\,x) \\ \frac{1-c_2}{c_2} &= \frac{K_1(1-x)}{K_2 x} \end{aligned}\right\}$$

in de eerste plaats:

$$1 - x = \frac{K_2(1-c_2)}{K_1 c_2 + K_2(1-c_2)} \quad ; \quad x = \frac{K_1 c_2}{K_1 c_2 + K_2(1-c_2)},$$

dus na substitutie:

$$\Delta = 0{,}0289\, log^{10}\,\frac{K_1 K_2}{K_1 c_2 + K_2(1-c_2)},$$

of ook

$$\Delta = -\,0{,}0289\, log^{10}\left(\frac{1-c_2}{K_1} + \frac{c_2}{K_2}\right), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

welke uitdrukking de grootste overeenkomst vertoont met (4). Nog grooter wordt evenwel deze overeenkomst, wanneer men schrijft:

$$\Delta = 0{,}0289\, log^{10}\,\frac{K_2}{c_2 + \frac{K_2}{K_1}(1-c_2)},$$

of

$$\Delta = \Delta_2 - 0{,}0289\, log^{10}\left(c_2 + \frac{K_2}{K_1}(1-c_2)\right),$$

terwijl men (4) kan schrijven in den vorm

$$\Delta = \Delta_1 + 0{,}0289\, log^{13}\left((1-x) + \frac{K_2}{K_1}x\right).$$

Hieruit ziet men ten duidelijkste, dat de lijn $\Delta = f(c_2)$ *geheel symetrisch* is met de kromme $\Delta = f(x)$. Keert men fig 1 om, dan is de tweede lijn in haar verloop *identiek* met de eerste. Schrijft men voor c_2 in de plaats $1 - c_1$, dan geldt voor beide gedurende nagenoeg het gansche verloop:

$$\Delta = \Delta_1 + 0{,}0289\ log^{10}\ (1-x)$$
$$\Delta = \Delta_2 - 0{,}0289\ log^{10}\ (1-c_1).$$

Bij de eerste neemt Δ af van Δ_1 tot bijna Δ_2, als x (de *kwik*-concentratie in het *amalgaam*) van 0 tot bijna 1 verandert; bij de tweede neemt Δ toe van Δ_2 tot bijna Δ_1, als c_1 (de *tin*concentratie in den *electrolyt*) toeneemt van 0 tot bijna 1.

Wij kunnen gemakkelijk berekenen hoeveel kwik-ionen zullen neerslaan, wanneer het amalgaan oorspronkelijk bestond uit x_0 kwik op $1-x_0$ tin, en dit in aanraking wordt gebracht met een electrolyt, waarin de concentratie der kwik-ionen $= (c_2)_0$ is op een totale ionenconcentratie $= 1$. Onderstellen wij, dat het amalgaan bevat m Gr. mol; de electrolyt n Gr. mol metaal-ionen. Oorspronkelijk heeft men dan:

$m\,(1-x_0)$ tin	$n\,(1-(c_2)_0)$ tinionen
$m\,x_0$ kwik	$n(c_2)_0$ kwikionen.

Na uitwisseling van my kwik-ionen uit den electrolyt tegen my tin-ionen uit het analgaam, zal men hebben:

$m\,(1-x_0-y) = m\,(1-x)$ tin	$n(1-(c_2)_0+\frac{m}{n}y)=n(1-c_2)$tin-ionen
$m\,(x_0+y) = mx$ kwik	$n((c_2)_0-\frac{m}{n}y) = nc_2$ kwik-ionen

De evenwichtswaarden x en c_2 zijn dus gegeven door

$$x = x_0 + y \quad ; \qquad c_2 = (c_2)_0 - \frac{m}{n}y \quad ,$$

benevens door de vergelijking (3), bv. in den vorm (3a), nl. $c_2 = 10^{-32{,}6}\ \frac{x}{1-x}$, zoodat deze laatste wordt:

$$(c_2)_0 - \frac{m}{n}\,y = 10^{-32.6}\ \frac{x_0+y}{1-(x_0+y)} \quad ,$$

waaruit y ondubbelzinnig kan opgelost worden. Dan heeft men ook x en c_2.

Grafisch vindt men uit de bovenstaande figuur de bij elkaar behoorende waarden van x en c_2 door een vertikale lijn, die de totale mengverhouding σ der beide metalen in de twee phasen aangeeft. Deze is nl. gegeven door

$$\sigma = \frac{m\,x_0 + n\,(c_2)_0}{m+n}.$$

Nu neme men op deze lijn P zoodanig, dat $PP_e : PP_m = m : n$, welke grootheden m en n tengevolge der aequivalente uitwisseling

onveranderd blijven. P_e en P_m geven dan c_2 en x aan, terwijl de ordinaat van P, nl. PQ, de waarde van Δ aangeeft.

Er kunnen zich hierbij echter nog verschillende complicaties voordoen. In de eerste plaats zal de graad der *electrolytische dissociatie* voor en na de uitwisseling niet geheel dezelfde zijn, zoodat de oorspronkelijk normale concentratie $c = 1$ later *iets* gewijzigd is. In de tweede plaats wordt de berekening ingewikkelder, wanneer de *valentie* der beide metalen verschilt; c blijft dan niet onveranderd, omdat een zeker aantal tweewaardige ionen bv. wordt vervangen door een dubbele hoeveelheid eenwaardige; ook is de betrekking (3) dan ingewikkelder, enz. In de derde plaats kan het voorkomen, dat de electrolyt zoo rijk aan ionen van de eerste soort, (bv. tin-ionen) wordt, dat de oplossing *oververzadigd* zou worden aan tinzout. Door neerslag van een gedeelte daarvan zal dan een deel van de totale ionenhoeveelheid blijvend buiten dienst gesteld worden, zoodat de verhouding $m : n$ en eveneens σ zich vergrooten zullen. De vertikale lijn PQ zal daardoor iets naar rechts verschoven worden, terwijl P daarop *iets* lager komt te liggen dan voorheen. Immers c_2 is nu relatief te groot geworden, zoodat er nog een weinig kwik-ionen tegen uitwisseling van even zoo vele tin-ionen op het amalgaan zullen neerslaan. Daardoor zal er dus altijd *iets* meer tin gepraecipeerd worden, dan oorspronkelijk met den oververzadigingstoestand korrespondeerde.

Wat het differentiaalquotient $\frac{d\Delta}{dx}$ betreft, zoo volgt uit (4):

$$\frac{d\Delta}{dx} = -0{,}0289 \times 0{,}4343 \frac{K_1 - K_2}{K_1(1-x) + K_2 x}.$$

Voor bijna alle waarden van x mag daarvoor geschreven worden:

$$\frac{d\Delta}{dx} = -\frac{0{,}0125}{1-x}.$$

Men ziet, dat de curve $\Delta = f(x)$ *gestadig* afneemt van Δ_1 tot Δ_2. Voor $x = 1$ is $\frac{d\Delta}{dx} = -0{,}0125\frac{K_1}{K_2}$, dus wel zeer groot, maar niet negatief oneindig.

Hetzelfde geldt voor de kromme $\Delta = f(c_2)$, maar volgens het boven uiteengezette in omgekeerde volgorde.

Laten wij de onderstelling vallen, dat K_1 en K_2 onafhankelijk van x zijn, dan *kan* het voorkomen, dat zich maxima en minima vertoonen, en dan zal bovendien de kromme $\Delta = f(c_2)$ niet meer geheel symmetrisch zijn met de kromme $\Delta = f(x)$.

Gaan wij er thans toe over de onderstelling dat K_1 en K_2 nog functiën van x zijn, nader te beschouwen.

III. In een andere mededeeling [1]) toonde ik aan, dat wanneer de VAN DER WAALS'sche toestandsvergelijking als geldig wordt aangenomen, μ_{m_1} kan worden voorgesteld door

$$\mu_{m_1} = (\mu'_{m_1})_0 + \frac{A}{b_1}\frac{x^2}{b^2} + RT\,log\,(1-x).$$

Hierin is $A = a_1 b_2^2 + a_2 b_1^2 - 2a_{12} b_1 b_2$,
terwijl $b = b_1(1-x) + b_2 x = b_1(1+rx)$ is.

Deze uitdrukking werd reeds in 1891 door v. D. WAALS gegeven.

Voor μ_{m_2} vindt men:

$$\mu_{m_2} = (\mu'_{m_2})_0 + \frac{A}{b_2}\frac{(1-x)^2}{b^2} + RT\,log\,x.$$

Onderstelt men de grootheden μ' bij de metaal-ionen in den *electrolyt* van wege de geringe Ionen-concentratie onafhankelijk van x, dan vindt men nu, nauwkeuriger als boven:

$$\Delta = \frac{[(\mu'_{m_1})_0 - \mu'_{e_1}] + \frac{A}{b_1}\frac{x^2}{b^2} + RT\,log\frac{1-x}{c_1}}{v_1\varepsilon} =$$

$$= \frac{[(\mu'_{m_2})_0 - \mu'_{e_2}] + \frac{A}{b_2}\frac{(1-x)^2}{b^2} + RT\,log\frac{x}{c_2}}{v_2\varepsilon},$$

hetgeen met

$$(\mu'_{m_1})_0 - \mu_{e_1} = RT\,log\,(K_1)_0\,; \qquad (\mu'_{m_2})_0 - \mu_{e_2} = RT\,log\,(K_2)_0$$

overgaat in

$$\Delta = \frac{RT}{v_1\varepsilon}log\left[(K_1)_0\,e^{\beta_1 x^2}\frac{1-x}{c_1}\right] = \frac{RT}{v_2\varepsilon}log\left[(K_2)_0\,e^{\beta_2(1-x)^2}\frac{x}{c_2}\right],$$

wanneer ter bekorting geschreven wordt:

$$\beta_1 = \frac{A}{RT\,b_1 b^2}\,; \qquad \beta_2 = \frac{A}{RT\,b_2 b^2}.$$

Aannemende $v_1 = v_2 = v$, en na substitutie van de uit

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{(K_1)_0\,e^{\beta_1 x^2}(1-x)}{(K_2)_0\,e^{\beta_2(1-x)^2}\,x}$$

voortvloeiende waarde

$$c_2 = \frac{c}{1 + \frac{(K_1)_0\,e^{\beta_1 x^2}(1-x)}{(K_2)_0\,e^{\beta_2(1-x)^2}\,x}}, \qquad \ldots\ldots\ldots (3^{bis})$$

---

[1]) K. A. v. W. Jan. 1903.

verkrijgt men bij 18° C en $c = 1$:

$$\underset{c=1}{\Delta_{18°}} = \frac{0{,}0578}{v} log^{10}\left[(K_1)_0\, e^{\beta_1 x^2}(1-x) + (K_2)_0\, e^{\beta_2(1-x)^2}x\right] \quad . \quad . \quad . \quad (4^{bis})$$

Deze meer nauwkeurige uitdrukkingen (3bis) en (4bis) geven in hoofdzaak hetzelfde verloop der beiden curven als boven. Alleen zou het nu kunnen voorkomen, dat er een maximum of minimum intreedt. Wij hebben nl. voor $\frac{d\Delta}{dx}$, daar

$$\frac{d(\beta_1 x^2)}{dx} = \frac{2A}{RT}\frac{x}{b^3} \quad \text{en} \quad \frac{d(\beta_2(1-x)^2)}{dx} = -\frac{2A}{RT}\frac{1-x}{b^3},$$

met $v = 2$:

$$\frac{d\Delta}{dx} = -0{,}0125\,\frac{\left[1-\frac{2A}{RT}\frac{x(1-x)}{b^3}\right]\left[(K_1)_0\, e^{\beta_1 x^2} - (K_2)_0\, e^{\beta_2(1-x)^2}\right]}{N} \quad . \quad (6)$$

Dit kan dus $= 0$ worden in de eerste plaats, wanneer

$$1-\frac{2A}{RT}\frac{x(1-x)}{b^3} = 0$$

is. Maar het is gemakkelijk aan te toonen, [1]) dat in dit geval $\frac{\partial \mu_{m_1}}{\partial x}$ en $\frac{\partial \mu_{m_2}}{\partial x}$ beide $= 0$ worden, wat op *labiele* toestanden wijst, aangezien wij dan op een *spinodale* lijn van het ψ-oppervlak ons bevinden. Het oorspronkelijk homogene amalgaam zou zich dan reeds lang in twee coëxisteerende — vloeibare of vaste — phasen van ongelijke samenstelling gesplitst hebben.

Het boven gezegde kan ook algemeen worden aangetoond. De formule (4bis) kan nl. geschreven worden:

$$\Delta = \frac{RT}{v\varepsilon} log\left[e^{\frac{\mu_{m_1}-\mu'_{e_1}}{RT}} + e^{\frac{\mu_{m_2}-\mu'_{e_2}}{RT}}\right],$$

wanneer men nl. op de boven gegeven uitdrukkingen voor $(K_1)_0$, $(K_2)_0$, μ_{m_1} en μ_{m_2} let. Dan wordt — evenals zooeven μ'_{e_1} en μ'_{e_2} onafhankelijk van c_1 en c_2, dus van x onderstellende (de electrolyt is *verdund*):

$$\frac{d\Delta}{dx} = \frac{RT}{v\varepsilon}\frac{1}{N}\left[e^{\frac{\mu_{m_1}-\mu'_{e_1}}{RT}}\frac{\partial \mu_{m_1}}{\partial x} + e^{\frac{\mu_{m_1}-\mu'_{e_2}}{RT}}\frac{\partial \mu_{m_2}}{\partial x}\right].$$

---

[1]) Prof. Bakhuis Roozeboom vestigde er mijne aandacht op, dat het optreden van maxima en minima ten gevolge van het nul worden van *dezen* factor om verschillende redenen wel eens in het *labiele* gebied zou kunnen geschieden. Een door mij ingesteld onderzoek — hetwelk hier volgt — bevestigde deze veronderstelling in der daad.

Nu is

$$\mu_{m_1} = \zeta - x\frac{\partial\zeta}{\partial x} \quad ; \quad \mu_{m_2} = \zeta + (1-x)\frac{\partial\zeta}{dx},$$

wanneer ζ de totale thermodynamische potentiaal voorstelt. Derhalve is

$$\frac{\partial\mu_{m_1}}{\partial x} = -x\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} \quad ; \quad \frac{\partial\mu_{m_2}}{\partial x} = (1-x)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2},$$

zoodat

$$\frac{d\Delta}{dx} = -\frac{RT}{v\varepsilon}\frac{1}{N}\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\left[x\,e^{\frac{\mu_{m_1}-\mu'_{e_1}}{RT}} - (1-x)\,e^{\frac{\mu_{m_2}-\mu'_{e_2}}{RT}}\right]$$

wordt. $\frac{d\Delta}{dx}$ kan dus $= 0$ worden, òf wanneer $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} = 0$ wordt $\left(\frac{\partial\mu_{m_1}}{dx}$ en $\frac{\partial\mu_{m_2}}{dx}$ worden dan gelijktijdig $= 0\right)$ òf wanneer de tweede factor verdwijnt. Nu coincideert het 0 worden van $1 - \frac{2A}{RT}\frac{x(1-x)}{b^3}$ met $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} = 0$, zooals gemakkelijk, door differentiatie van μ_{m_1} bv., is aan te toonen, en daarmede is dan bewezen, dat de genoemde factor in $\frac{d\Delta}{dx}$ niet $= 0$ kan zijn. Immers $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} = 0$ geldt voor punten in het *labiele* gebied.

Wel is het echter mogelijk, dat de tweede factor, nl.

$$(K_1)_0\, e^{\beta_1 x^2} - (K_2)_0\, e^{\beta_2(1-x)^2} = 0$$

wordt (hetgeen identiek is met $x\,e^{\frac{\mu_{m_1}-\mu'_{e_2}}{RT}} - (1-x)\,e^{\frac{\mu_{m_2}-\mu'_{e_2}}{RT}} = 0$), maar dan mogen $(K_1)_0$ en $(K_2)_0$ niet zoover uiteen liggen als tot hiertoe werd aangenomen. Dit geval zal echter in een volgende paragraaf afzonderlijk worden beschouwd.

Daar $\frac{c_1}{c_2}$ of $\frac{1-c_2}{c_2}$ thans, behalve x en $1-x$, ook $e^{\beta_1 x^2}$ en $e^{\beta_2(1-x)^2}$ bevat, zoo is het thans onmogelijk $1-x$ en x expliciet in c_2 uit te drukken, en kan men dus ook niet Δ expliciet als functie van c_2 uitdrukken, zooals in (5) is geschied. De kromme $\Delta = f(c_2)$ zal dus nu niet meer symmetrisch zijn met $\Delta = f(x)$, zooals tronwens ook blijkt, wanneer wij de waarde van $\frac{d\Delta}{dc_2}$ opschrijven en deze vergelijken met die van $\frac{d\Delta}{dx}$. Uit (3bis) volgt nl.:

$$\frac{dc_2}{dx} = \frac{(K_1)_0 (K_2)_0 \, e^{\beta_1 x^2 + \beta_2 (1-x)^2} \left(1 - \frac{2A}{RT}\frac{x(1-x)}{b^3}\right)}{[(K_1)_0 \, e^{\beta_1 x^2}(1-x) + (K_2)_0 \, e^{\beta_2 (1-x)^2} x]^2}.$$

Combineert men dit met (6), zoo verkrijgt men:

$$\frac{d\Delta}{dc_2} = -\,0{,}0125 \, \frac{[(K_1)_0 \, e^{\beta_1 x^2} - (K_2)_0 \, e^{\beta_2 (1-x)^2}] \times N}{(K_1)_0 \, (K_2)_0 \, e^{\beta_1 x^2 + \beta_2 (1-x)^2}} \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Men ziet, dat de factor $1 - \frac{2A}{RT}\frac{x(1-x)}{b^3}$ is weggevallen. Maar aangezien

$$\frac{d^2\Delta}{dc_2^{\,2}} = \frac{d}{dx}\left(\frac{d\Delta}{dc_2}\right) \times \frac{dx}{dc_2},$$

en $\frac{dx}{dc_2}$ den factor $1 - \frac{2A}{RT}\frac{x(1-x)}{b^3}$ in den *noemer* heeft, zoo zal voor de waarden van x, waarvoor deze factor $= 0$ is, $\frac{d^2\Delta}{dc_2^{\,2}} = \infty$ worden, d.w.z. de kromme zal daar ter plaatse *keerpunten* vertoonen. Maar aangezien volgens het bovenstaande dit alles in het labiele gebied valt, zoo zullen wij hierbij niet langer blijven stilstaan.

IV. Onderzoeken wij thans het geval, dat de beide metalen in elektromotorisch karakter *zeer dicht* bij elkaar liggen, zooals b.v. kwik en zilver, tin en lood, enz. Neemt men het eerste paar, dan is

Δ_1 (kwik) $= -\,1{,}027$	Δ_2 (zilver) $= -\,1{,}048$
$K_1 = 10^{-17{,}8 \times 2}$	$K_2 = 10^{-18{,}1}$

Maar dan doet zich de onaangename omstandigheid voor, dat de valentiën verschillend zijn ($r_1 = 2$, $r_2 = 1$) en de formules zeer ingewikkeld worden. Nemen wij daarom liever als voorbeeld tin en lood, waar

Δ_1 (tin) $= -\,0{,}085$	Δ_2 (lood) $= -\,0{,}129$
$K_1 = 10^{-3}$	$K_2 = 10^{-4{,}5}$

De formule (4) wordt dan ($\nu = 2$):

$$\Delta = 0{,}0289 \, log^{10} (10^{-3} (1-x) + 10^{-4{,}5} x),$$

en nu mag *niet* K_2 t. o. v. K_1 verwaarloosd worden. Daar

$$\Delta_1 = 0{,}0289 \, log^{10} 10^{-3},$$

zoo kan men ook schrijven:

$$\Delta = \Delta_1 + 0{,}0289 \, log^{10} ((1-x) + 0{,}030 \, x),$$

en men zal thans een meer geleidelijke afname van Δ_1 tot Δ_2 hebben (zie fig. 2).

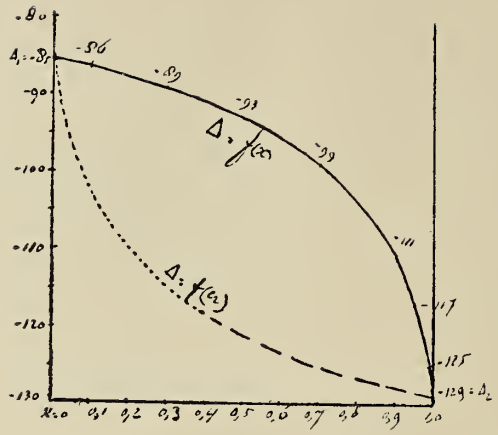


Fig. 2.

Neemt men de correctie, in III behandeld, in acht, dan kan (4*bis*) geschreven worden ($\nu = 2$):

$$\Delta = \Delta_1 + 0{,}0289\ log^{10}\left[\rho\beta_1 x^2\,(1-x) + \frac{(K_2)_0}{(K_1)_0}\,\rho\beta_2(1-x)^2\,x\right].$$

Volgens (6) kan thans $\frac{d\Delta}{dx}$ verdwijnen, zoodra

$$(K_1)_0\,\rho\beta_1 x^2 - (K_2)_0\,\rho\beta_2(1-x)^2 = 0$$

wordt, d. w. z. wanneer

$$\rho\beta_1 x^2 - \beta_2(1-x)^2 = \frac{(K_2)_0}{(K_1)_0}$$

wordt. Substitueert men voor β_1 en β_2 hunne waarden, zoo gaat dit over in

$$\frac{A}{RTb^2}\left(\frac{x^2}{b_1} - \frac{(1-x)^2}{b_2}\right) = log\,\frac{(K_2)_0}{(K_1)_0},$$

d. w. z., daar $\frac{A}{b_1^3} = a_1$ is (zie de geciteerde mededeeling) en $b = b_1\left(1 + \frac{\theta}{b_1}x\right) = b_1(1+rx)$:

$$\frac{a_1}{RT}\,\frac{b_2x^2 - b_1(1-x)^2}{b_2(1+rx)^2} = log\,\frac{(K_2)_0}{(K_1)_0},$$

of met $a_1 = aq_0$:

$$\frac{aq_0}{RT_0}\,\frac{T_0}{T}\,\frac{b_1}{b_2}\,\frac{2x-1+rx^2}{(1+rx)^2} = log\,\frac{(K_2)_0}{(K_1)_0}.$$

Nu nog $\frac{RT_0}{q_0} = \theta$ stellende, en voor $\frac{b_1}{b_2}$ schrijvende $\frac{1}{r+1}$, zoo verkrijgt men:

$$\frac{a}{\theta}\,\frac{T_0}{T}\,\frac{1}{r+1}\,\frac{2r-1+rx^2}{(1+rx)^2} = log\,\frac{(K_2)_0}{(K_1)_0}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Zoodra dus de grootheden θ, α en r uit de smeltlijn bekend zijn, kan — bij gegeven waarden van K_1 en K_2 — de waarde van x berekend worden, waardoor aan de bovenstaande betrekking wordt voldaan.

Of er een maximum, dan wel een minimum is, hangt van de waarde van α af. Is x zeer klein, zoo verkrijgt men nl. voor Δ:

$$\Delta = \Delta_1 + 0{,}0125\, log\left[(1-x) + \frac{(K_2)_0}{(K_1)_0}\, e^{\beta_2}\, x\right].$$

Dit is dus aanvankelijk *toenemende* met x, wanneer $\frac{(K_2)_0}{(K_1)_0}\, e^{\beta_2} - 1 > 0$, wanneer dus

$$e^{\beta_2} > \frac{(K_1)_0}{(K_2)_0}$$

is. Nu is $(K_1)_0$ altijd $> (K_2)_0$ ondersteld, zoodat aan bovenstaande ongelijkheid slechts voldaan kan worden door *positiere* waarden van β_2, dus wanneer de grootheid α *positief* is. Dit werd bv. voor tinamalgamen gevonden, en zal, om in de geciteerde mededeeling aangegeven redenen, bij amalgamen wel bijna altijd gevonden worden.

Een *maximum* kan dus alleen optreden bij *positiere* waarden van α, een *minimum* bij *negatiere* waarden van α.

Of er een dergelijk maximum of minimum zal zijn, hangt daarvan af, of aan (8) kan worden voldaan door waarden van $x > 0$ en < 1.

Daar $\frac{2x - 1 + rx^2}{(1+rx)^2}$ van -1 (bij $x = 0$) tot $\frac{1}{1+r}$ (bij $x = 1$) loopt, zoo zal bij α *positief*

$$\frac{\alpha}{\theta}\,\frac{T_0}{T}\,\frac{1}{r+1} > log\,\frac{(K_1)_0}{(K_2)_0}, \text{ d. w. z. } > \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{0{,}0125} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8a)$$

moeten wezen, om een maximum te vinden voor waarden van x tusschen 0 en 1. Bij gelijkheid zou het maximum juist bij $x = 0$ optreden.

Mocht α *negatief* zijn, dan moet natuurlijk

$$\frac{-\alpha}{\theta}\,\frac{T_0}{T}\,\frac{1}{(r+1)^2} > log\,\frac{(K_1)_0}{(K_2)_0} \text{ of } > \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{0{,}0125} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8b)$$

zijn, om een minimum te zien optreden tusschen $x = 0$ en 1. Bij gelijkheid zou het minimum nog juist bij $x = 1$ vallen.

In fig. 3 en 4 vindt men den loop der beide lijnen $\Delta = f(x)$ en $\Delta = f(c_2)$ voor de beide gevallen weergegeven

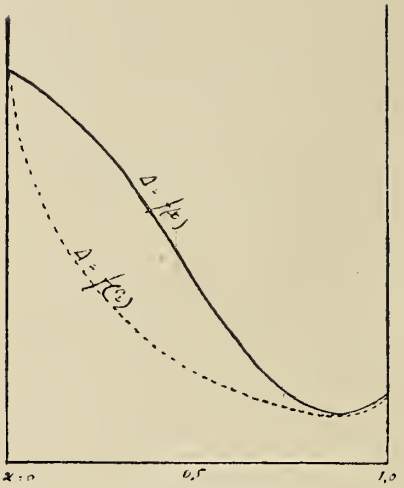


Fig. 3.

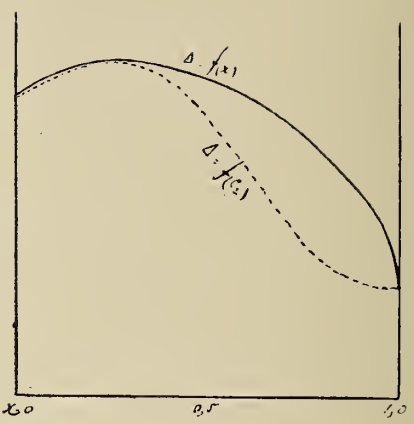


Fig. 4.

Blijkens de formule (7) wordt $\frac{d\Delta}{dc_2} = 0$ bij *dezelfde* waarde van x als $\frac{d\Delta}{dx}$. Uit de formule (3bis) volgt verder dat alsdan $c_2 = \frac{1}{1+\frac{1-x}{x}} = x$ zal zijn, zoodat de kromme $\Delta = f(c_2)$ de lijn $\Delta = f(x)$ in het *gemeenschappelijk* maximum of minimum zal raken.

Uit ($8a$) ziet men duidelijk, dat wanneer $(K_1)_0$ en $(K_2)_0$ of Δ_1 en Δ_2 *weinig* verschillen, er kans bestaat tot het optreden van een maximum. Neemt men bv. voor α, 0, T_0 en r de waarden, bij tin en kwik gevonden, dan zou dus bij $T = T_0$

$$\Delta_1 - \Delta_2 < \frac{0{,}0453}{0{,}396} \times \frac{1}{1-0{,}74} \times 0{,}0125, \text{ d. w. z. } < 0{,}0057$$

moeten zijn. Bij tin en kwik is $\Delta_1 - \Delta_2 = 0{,}942$, derhalve — zooals wij reeds in III opmerkten — veel te groot. Golden voor tin en lood dezelfde waarden van α, enz, dan zou voor die combinatie $\Delta_1 - \Delta_2 = 0{,}044$ nog ongeveer 8 maal te groot zijn.

V. Ten slotte eenige opmerkingen aangaande de kromme $\Delta = f(x)$, wanneer het amalgaam niet bij *alle* waarden van x vloeibaar (of vast) blijft, maar er een meer of minder groot gebied is, waarin het vaste amalgaam met het vloeibare coëxisteert, bv. bij tin en kwik beneden 232°, stel bij 25°.

Fig. 5 geeft dan het verloop der krommen $\Delta = f(x)$ en $\Delta = f(c_2)$ te kennen, zoowel voor het vloeibare als voor het vaste amalgaam.

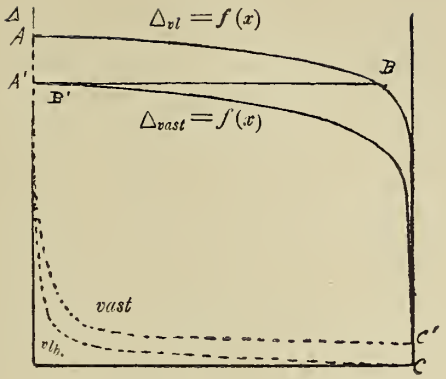


Fig. 5.

De curven stellen voor een deel stabiele toestanden, voor een deel *metastabiele* toestanden voor. Hoe nu die lijnen t.o.v. elkaar gelegen zijn, is gemakkelijk uit te maken.

Het smeltpunt van zuiver vast tin is 232°, derhalve zal bij 25° het vloeibare tin *metastabiel* zijn, en dus $\mu_{\text{vlocib.}} > \mu_{\text{vast}}$ zijn. Nu is volgens de formule (1):

$$\Delta_1 = \frac{\mu_{m_1} - \mu_e}{v\varepsilon},$$

dus zal, daar μ_e in beide gevallen hetzelfde is (de concentratie der mataal-ionen blijft normaal aangenomen), ook $(\Delta_1)_{\text{vlocib.}} > (\Delta_1)_{\text{vast}}$ zijn, m.a.w. A ligt in de figuur *hooger* dan A'. Evenzoo kan men aantoonen — daar bij 25° vloeibaar kwik de *stabiele* phase is — dat $(\Delta_2)_{\text{vlocib.}} < (\Delta_2)_{\text{vast}}$, en dat derhalve C *lager* ligt dan C'.

De beide lijnen ABC en $A'B'C'$, resp. voorstellende $\Delta = f(x)$ voor vloeibare en vaste amalgamen, zullen elkaar dus noodzakelijk in de nabijheid van C' moeten snijden, en wel omdat tot bijna $x = 1$ ($x = 1 - 10^{-30}$) de formule (4^a) geldt, nl.

$$\Delta = \Delta_1 + 0{,}0289\, log^{10}(1 - x),$$

zoodat over dit geheele gebied voor gelijke waarden van x

$$\Delta_{vl} - \Delta_v = (\Delta_1)_{vl} - (\Delta_1)_v$$

blijft — tot in de *onmiddellijke* nabijheid van C', waar door den beginnenden invloed van den term met K_2 het paralellisme der beide curven ophoudt.

En daar de beide curven $\Delta = f(c_2)$ nagenoeg symmetrisch zijn met de beide anderen, zoo zullen deze zich in de onmiddellijke nabijheid van A' snijden.

Hadden wij niet tin en kwik, maar b.v. tin en lood als voorbeeld genomen, dan zouden de beide lijnen $\Delta = f(x)$, en evenzeer de lijnen $\Delta = f(c_2)$ elkaar *verder* van C' of A' hebben kunnen snijden. Immers dan geeft niet (4^a), maar (4) de waarde van Δ weer, en verdwijnt het paralellisme tot zoo dicht bij $x = 1$.

Het snijpunt bij A' — noemen we het S — is een uiterst merkwaardig punt. Immers daar is één en de zelfde electrolyt in evenwicht met het vaste amalgaam in B' en met het vloeibare in B. Derhalve zullen aldaar bij 25° ook de laatste phasen met elkaar *coëxisteeren*. Zooals de figuur duidelijk te kennen geeft, ligt dan de samenstelling van het vloeibare amalgaam (het punt B) dicht bij zuiver kwik (VAN HETEREN vond $x = 0{,}988$ [1]), terwijl de samenstelling van het vaste amalgaam (het punt B') *uiterst dicht* bij zuiver tin moet liggen (VAN HETEREN vond $x = 0{,}01$).

Praktisch heeft men dus voor de kromme $\Delta = f(x)$ het volgende verloop. Van $x = 0$ tot $x = 0{,}01$ wordt de lijn $A'B'$ gevolgd (*vaste phase*); van $x = 0{,}01$ tot $x = 0{,}988$ de rechte lijn $B'B$ (coëxistentie van vaste phase ($x = 0{,}01$) met vloeibare ($x = 0{,}988$) in verschillende verhoudingen); van $x = 0{,}988$ tot $x = 1$ de lijn BC (*vloeibare phase*).

Ligt werkelijk B' bij $x = 0{,}01$, dan is $\Delta_{A'} - \Delta_{B'}$ gemakkelijk te berekenen. Immers volgens (4^a) is dan

$$\Delta_1 - \Delta = -0{,}0289 \log^{10} 0{,}99 = 0{,}000125,$$

d.w.z. $\Delta_1 - \Delta = 0{,}125$ m.V. De proeven van VAN HETEREN geven hiervoor aan 0,78, 0,24, 0,17 en 0,10 (hij neemt aan 0,5) [2]).

Men ziet spoedig in, dat het snijpunt in de nabijheid van C' geenerlei beteekenis heeft. Immers dan zijn wel de waarden van Δ gelijk, maar de electrolyten waarmede de beide phasen in evenwicht zijn, hebben verschillende samenstelling.

Vergelijken wij nu ook nog de door VAN HETEREN gevonden waarden van Δ (met pyridine-oplossingen [3])) tusschen $x = 0{,}988$ en $x = 1$ met die, welke uit onze formule (4^a) kunnen berekend worden (welke formule tot $x = 1 - 10^{-30}$ geldig blijft). Noemen wij de waarde van Δ bij $x = 0{,}988$ Δ_0, dan is dus met inachtneming van den correctieterm in (4bis):

---

[1]) Wat bij VAN HETEREN x is, is hier $1-x$, en omgekeerd.

[2]) Bl. 39 van het proefschrift.

[3]) Tabel 8 in id.

$$\left.\begin{aligned}\Delta_0 &= \Delta_1 + 0{,}0289\, log^{10}\, 0{,}012 + 0{,}0125\,\frac{\alpha}{\theta}\,\frac{T_0}{T}\,\frac{(0{,}988)^2}{(1+0{,}988r)^2}\\ \Delta &= \Delta_1 + 0{,}0289\, log^{10}\,(1-x) + 0{,}0125\,\frac{\alpha}{\theta}\,\frac{T_0}{T}\,\frac{x^2}{(1+rx)^2}\end{aligned}\right\}.$$

Voor β_1 is dan haar waarde (zie boven)

$$\beta_1 = \frac{A}{RTb_1b^2} = \frac{A}{RTb_1{}^3}\,\frac{1}{(1+rx)^2} = \frac{\alpha_1}{RT}\,\frac{1}{(1+rx)^2} =$$

$$= \frac{\alpha q_0}{RT_0}\,\frac{T_0}{T}\,\frac{1}{(1+rx)^2} = \frac{\alpha}{\theta}\,\frac{T_0}{T}\,\frac{1}{(1+rx)^2}$$

in de plaats gesteld. Nu is $\frac{\alpha}{\theta} = 0{,}1144$, $\frac{T_0}{T} = \frac{504{,}8}{298{,}2} = 1{,}693$, $r = -0{,}74$, derhalve wordt:

$$(\Delta_0-\Delta)_{18^\circ} = 0{,}0289\,(log^{10}\,0{,}012 - log^{10}\,(1-x)) + 0{,}00242\left[13{,}5 - \frac{x^2}{(1-0{,}74x)^2}\right],$$

of

$$(\Delta_0-\Delta)_{18^\circ} = [-55{,}5 - 28{,}9\, log^{10}(1-x)] + \left[32{,}7 - 2{,}42\,\frac{x^2}{(1-0{,}74x)^2}\right],$$

in millivolts. De concentratie van den electrolyt is door het verdwijnen van Δ_1 weggevallen. Wij krijgen nu het volgende overzicht.

$1-x$	1e Term.	2e Term.	$(\Delta_0-\Delta)_{18^\circ}$	id. 25°	id. gevonden.	afw.
(0.000010)	89.0	— 3.1	85.9	87.9	92.4	(— 4.5)
0.000104	59.6	— 3.1	56.5	57.8	57.6	+ 0.2
0.000156	54.0	— 3.1	50.9	52.1	51.7	+ 0.4
0.00090	32.5	— 2.9	29.6	30.3	28.2	+ 2.1
0.00099	31.3	— 2.8	28.5	29.2	27.5	+ 1.7
0.00500	11.0	— 1.8	9.2	9.4	8 8	+ 0.6
0.00528	10.3	— 1.7	8.6	8.8	8.2	+ 0.6
0.01	2.3	— 0.5	1.8	1.8	2.3	— 0.5

Voor de herleiding van 18° tot 25° is met $1 + \frac{7}{291} = 1 + \frac{1}{42}$ vermenigvuldigd (van wege den voorfactor RT in de uitdrukking voor Δ). De overeenstemming is, in aanmerking genomen de onzekerheid in de waarden van x, welke alle zoo dicht bij 1 liggen, buitengewoon goed, zoodat de gecorrigeerde formule 4bis, met de *uit de smeltlijn*

berekende waarden van α, enz, de grootheden Δ zelfs bij waarden van x, die zoo dicht bij 1 gelegen zijn, nog uitstekend weergeeft. Men ziet, dat door het weglaten van den correctie term — waardoor de eenvoudige NERNST'sche formule (maar met *log* (1—x)) verkregen wordt — de uitkomsten tot 3 millivolts hooger zouden uitvallen [1]).

Scheikunde. — De Heer BAKHUIS ROOZEBOOM biedt eene mededeeling aan van den Heer J. J. VAN LAAR: „*De smeltlijn van Tin-amalgamen.*" (2de Mededeeling).

1. In een voorgaande mededeeling (Verslag der verg. Dec. 1902) toonde ik aan, dat wanneer de moleculaire potentiaal van het tin in een vloeibaar tinamalgaam werd uitgedrukt door de formule

$$\mu_1 = f(T) + RT\,log\,(1-x) + (\alpha_1 x^2 + \beta_1 x^3 + \ldots),$$

een zeer goede aansluiting werd verkregen tusschen de door middel

[1]) Ik wil er hier even op wijzen, dat de nog veel betere aansluiting, welke WIND bij *Cadmium*amalgamen met zijn formule (zie BOSSCHAbundel, blz. 725) verkregen heeft, m. i. op zich zelf weinig waarde heeft. Immers de coëfficienten dier formule werden niet, zooals hier, aan *andere* gegevens ontleend, maar aan de gegevens zelve, aan welke hij zijn formule wilde toetsen. En nu wil het mij voorkomen, dat het weinig moeite kost met twee coëfficienten een *zeer gering* aantal gegevens sluitend te maken. Mijne ondervinding heeft mij te dien opzichte voorzichtigheid geleerd. Zoo gelukte het mij nog zeer onlangs een 17-tal smelttemperaturen, van 212° tot 80°, met een half-theoretische, half empirische formule met groote nauwkeurigheid weer te geven, terwijl toch een later door mij aangewende *geheel* theoretische formule, met *minder* coëfficienten, een nog veel betere aansluiting gaf, die zich niet over 17 maar over alle 22 onderzochte smelttemperaturen uitstrekte, tot — 19° toe. En daarom hecht ik meer waarde aan de uit bovenstaande tabel blijkende overeenstemming tot op gemiddeld 1 millivolt, dan aan de al te fraaie overeenstemming van WIND tot op enkele honderste millivolts.

Daarbij komt nog, dat de hier gebruikte methode van den *thermodynamischen potentiaal*, in verband met de toestandsvergelijking van v. d. WAALS — waardoor een theoretisch volkomen gerechtvaardigde uitdrukking voor den correctieterm werd verkregen — de voorkeur verdient boven alle beschouwingen, die den vrij vagen *osmotischen druk* tot *uitgangspunt* hebben genomen.

Ten slotte moet mij de bekentenis van het hart, dat ik de verbazing van BIJL (Z. f. Ph. Ch. **41**, 663 (1902)), dat de formule van WIND tot *zelfs* bij amalgamen met 23 % cadmium zoo goed sluit, niet kan deelen. Want in de eerste plaats zegt het weinig, dat (bij 75°) *vier* waarnemingen sluitend worden, als men *twee* coëfficienten bepaalt — maar in de tweede plaats moet hier een goede formule aansluiting geven, niet tot 23 %, maar tot 100 %, aangenomen dat de mengingsreeks ononderbroken is. En een dergelijke aansluiting is zeer zeker te verwachten van de door mij gebruikte formule met den door v. d. WAALS geïndiceerden correctieterm, zooals o. a. blijkt uit de volledige weergave der smelttemperaturen bij tinamalgamen door die formule, van 0 % tot bijna 100 % kwik toe.

daarvan *berekende* waarden van de smelttemperaturen bij verschillende waarden van x, en de door VAN HETEREN (zie zijn Proefschrift) *waargenomen* temperaturen — tenminste tot ongeveer 80° C.

Prof. VAN DER WAALS vestigde er sinds dien mijne aandacht op, dat door hem in 1891 een uitdrukking is gegeven voor den correctieterm in μ_1, die als een tamelijk goede benadering kan gelden[1]). Deze uitdrukking is nl. :

$$\frac{a_1 x^2}{(1 + rx)^2}$$

Nadat hij eerst had laten zien (zie blz. 193), dat de correctieterm werkelijk van de orde x^2 is — dit toonde ik in mijne voorgaande mededeeling eveneens, doch op andere wijze aan — en had opgemerkt, dat (in het door hem beschouwde geval) de waarde van a_1 niet constant blijft, doch afneemt bij toename van x (blz. 198), kwam hij daarna tot de genoemde benaderde uitdrukking (blz. 213 en 214), in overeenstemming met een empirische betrekking van THOMSEN.

Daar Prof. VAN DER WAALS de afleiding zijner formule meer aangeduid dan volledig uitgewerkt heeft, zoo kan het zijn nut hebben die uitdrukking nog eens af te leiden. De zaak is daarom van zoo groot belang, omdat in een groot aantal formules — voor vriespuntsverlagingen, kookpuntsverhoogingen, dampdrukveranderingen, enz. enz. — steeds *dezelfde* gewichtige grootheid $\mu_1 - (\mu_1)_{x=0}$ voorkomt. Is dus eens voor al die grootheid nauwkeurig bekend, zoo kan het inzicht in een groot aantal problemen, op binaire mengsels betrekking hebbende, worden vergroot.

2. Daar de *totale* thermodynamische potentiaal wordt voorgesteld door

$$\zeta = -\Sigma (n_1 k_1)\, T (log\ T - 1) + \left[\Sigma (n_1 (e_1)_0) - T \Sigma (n_1 (\eta_1)_0)\right] -$$

$$- \left[\int p dV - pV\right] + RT \Sigma (n_1\ log\ n_1),$$

[1]) Zeitschrift für Ph. Ch. 8, blz. 188 e. v. Zie ook verschillende plaatsen in het tweede deel der „*Continuität*", o.a. blz. 43—45; 148; 152.

Onlangs is Prof. VAN DER WAALS in zijn „*Ternaire Stelsels*" (Kon. Akad. v. Wet. Maart tot Juli 1902) op deze kwestie teruggekomen. Hij geeft daar een meer algemeene en nauwkeuriger uitdrukking, waarin de kritische temperatuur en druk van het mengsel voorkomen. (Zie speciaal IV, blz. 92—96). Maar in ons geval, waar de kritische grootheden geheel onbekend zijn, heeft het geen nut deze uitdrukking te bezigen, en moeten wij ons dus met de benaderde uitdrukking vergenoegen.

zoo verkrijgt men voor den *moleculairen* potentiaal van den component n_1:

$$\mu_1 = \frac{\partial \zeta}{\partial n_1} = -k_1 T(\log T - 1) + [(e_1)_0 - T(\eta_1)_0] - \left[\frac{\partial}{\partial n_1}\int p\,dV - p\frac{\partial V}{\partial n_1}\right] + RT + RT \log n_1.$$

Met

$$p = \frac{\Sigma\, n_1 . RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

vindt men nu:

$$\int p\,dV = \Sigma\, n_1 . RT \log (V-b) + \frac{a}{V},$$

en dus

$$\frac{\partial}{\partial n_1}\int p\,dV = RT \log (V-b) + \frac{\Sigma\, n_1 . RT}{V-b}\frac{\partial (V-b)}{\partial n_1} - \frac{a}{V^2}\frac{\partial V}{\partial n_1} + \frac{1}{V}\frac{\partial a}{\partial n_1}.$$

Hiervan afgetrokken

$$p\frac{\partial V}{\partial n_1} = \left[\frac{\Sigma\, n_1 . RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right]\frac{\partial V}{\partial n_1},$$

geeft:

$$\frac{\partial}{\partial n_1}\int p\,dV - p\frac{\partial V}{\partial n_1} = RT \log (V-b) - \frac{\Sigma\, n_1 . RT}{V-b} b_1 + \frac{2}{V}(n_1 a_1 + n_2 a_{12}).$$

Voor a is dan gesteld $a = n_1^2 a_1 + 2 n_1 n_2 a_{12} + n_2^2 a_2$, en voor b de lineaire betrekking $b = n_1 b_1 + n_2 b_2$, nl. bij *twee* componenten.

De uitdrukking voor μ_1 wordt derhalve:

$$\mu_1 = -k_1 T(\log T - 1) - RT(\log (V-b) - 1) + [(e_1)_0 - T(\eta_1)_0] +$$
$$+ \frac{\Sigma\, n_1 . RT}{V-b} b_1 - \frac{2}{V}(n_1 a_1 + n_2 a_{12}) + RT \log n_1, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

in overeenstemming met hetgeen ik hiervoor in mijne eerste mededeeling neerschreef.

Schrijft men nu $n_1 = 1 - x$, $n_2 = x$, zoo wordt dit:

$$\mu_1 = -k_1 T(\log T - 1) - RT(\log (V-b) - 1) + [(e_1)_0 - T(\eta_1)_0] +$$
$$+ \frac{RT\, b_1}{V-b} - \frac{2}{V}[(1-x) a_1 + x a_{12}] + RT \log (1-x).$$

Ter bepaling van de volledige hierin — buiten $RT \log (1-x)$ — voorkomende functie van x, zullen wij nu de waarde bepalen van

$$\frac{RT\, b_1}{V-b} - \frac{2}{V}[(1-x) a_1 + x a_{12}].$$

De term met $\log (V-b)$ wordt nl. t. o. van deze twee als niet of zeer weinig van x afhankelijk ondersteld. Stelt men in de toestands-

vergelijking $p = 0$, hetgeen bij vloeibare phasen zeker geoorloofd is, zoo mag $\frac{RT}{V-b}$ door $\frac{a}{V^2}$ vervangen worden, en gaat het bovenstaande over in

$$\frac{((1-x)^2 a_1 + 2x(1-x) a_{12} + x^2 a_2) b_1}{V^2} - \frac{2((1-x) a_1 + x a_{12})}{V}.$$

Vervangt men nu V door b, wat bij vloeistoffen bij lage temperaturen als benadering mag gelden, zoo verkrijgt men:

$$\frac{((1-x)^2 a_1 + 2x(1-x) a_{12} + x^2 a_2) b_1 - 2((1-x) a_1 + x a_{12})((1-x) b_1 + x b_2)}{b^2},$$

of uitgewerkt:

$$\frac{-a_1((1-x)^2 b_1 + 2x(1-x) b_2) - 2 a_{12} x^2 b_2 + a_2 x^2 b_1}{b^2},$$

waarvoor ook mag geschreven worden:

$$-\frac{a_1}{b_1} + \frac{a_1 b_2^2 - 2 a_{12} b_1 b_2 + a_2 b_1^2}{b_1 b^2} x^2.$$

Wij verkrijgen dus ten slotte bij benadering:

$$\mu_1 = -k_1 T(\log T - 1) - RT(\log(V_1 - b_1) - 1) + [(e_1)_0 - T(\eta_1)_0] - \\ - \frac{a_1}{b_1} + \frac{A}{b_1}\frac{x^2}{b^2} + RT \log(1-x),$$

wanneer

$$a_1 b_2^2 - 2 a_{12} b_1 b_2 + a_2 b_1^2 = A$$

wordt gesteld.

De overeenkomstige uitdrukking voor μ_2 wordt blijkbaar:

$$\mu_2 = -k_2 T(\log T - 1) - RT(\log(V_2 - b_2) - 1) + [(e_2)_0 - T(\eta_2)_0] - \\ - \frac{a_2}{b_2} + \frac{A}{b_2}\frac{(1-x)^2}{b^2} + RT \log x.$$

Daar (met weglating van p) uit de toestandsvergelijking volgt:

$$V - b = \frac{RTV^2}{a} = \frac{RTb^2}{a},$$

en dus $\log(V_1 - b_1) = \log \frac{Rb_1^2}{a_1} + \log T$ is, zoo kan algemeen geschreven worden:

$$\left.\begin{aligned} \mu_1 &= e_1 - c_1 T - (k_1 + R) T \log T + a_1 \frac{x^2}{(1+rx)^2} + RT \log(1-x) \\ \mu_2 &= e_2 - c_2 T - (k_2 + R) T \log T + a_2 \frac{(1-x)^2}{(1+rx)^2} + RT \log x \end{aligned}\right\} \cdot (2)$$

Hierin is dan

$$e_1 = (e_1)_0 - \frac{a_1}{b_1}; \qquad e_2 = (e_2)_0 - \frac{a_2}{b_2}$$

$$c_1 = (\eta_1)_0 - (k_1 + R) + R\,log\,\frac{Rb_1^{\,2}}{a_1}; \qquad c_2 = (\eta_2)_0 - (k_2 + R) + R\,log\,\frac{Rb_2^{\,2}}{a_2},$$

terwijl

$$\frac{A}{b_1^{\,3}} = \alpha_1 \quad \text{en} \quad \frac{A}{b_2 b_1^{\,2}} = \alpha_2$$

is gesteld, en bovendien

$$\frac{-b_1 + b_2}{b_1} = r.$$

Opmerking. De grootheid $\mu_1 = \dfrac{\partial \zeta}{\partial n_1}$ kan ook verkregen worden door de operatie $\mu_1 = \zeta - x\dfrac{\partial \zeta}{\partial x}$. Voor den in ζ voorkomenden term $-\int p dV + pV$ kan geschreven worden $-\int p dV = -RT\,log\,(V-b) - \dfrac{a}{V}$. De gevraagde functie van x kan dus ook gevonden worden door te berekenen $(V = b)$

$$-\left(\frac{a}{b} - x\,\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{a}{b}\right)\right),$$

waarvoor men dan geheel op dezelfde wijze als boven vindt:

$$-\frac{a_1}{b_1} + \frac{a_1 b_2^{\,2} + a_2 b_1^{\,2} - 2a_{12} b_1 b_2}{b_1 b^2}\,x^2.$$

De beide methoden van berekening zijn natuurlijk identiek. De laatste heeft het voordeel, dat men dadelijk inziet, dat het differentiaalquotient van den correctieterm naar x, d. w. z. $\dfrac{2Ax}{b^3}$, niets anders is dan $x\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\dfrac{a}{b}\right)$, zoodat wij hebben:

$$\frac{1}{x}\frac{\partial \mu'_1}{\partial x} = -\frac{1}{1-x}\frac{\partial \mu'_2}{\partial x} = -\frac{\partial^2 \zeta'_1}{\partial x^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{a}{b}\right) = \frac{2A}{b^3},$$

wanneer door ζ', μ'_1 en μ'_2 worden voorgesteld de grootheden ζ, μ_1 en μ_2 met weglating der termen met $log\,(1-x)$ en $log\,x$. Wat de grootheid $\mu_2 = \dfrac{\partial \zeta}{\partial x}$ betreft, zoo herinnere men zich, dat deze ook verkregen wordt door de bewerking $\mu_2 = \zeta + (1-x)\dfrac{\partial \zeta}{\partial x}$.

3. Het is nu de vraag of de gesloten uitdrukking

$$\alpha_1 \frac{x^2}{(1+rx)^2}$$

de smelttemperaturen bij tin-amalgamen evengoed of zelfs beter weergeeft als mijne half-empirische uitdrukking

$$\alpha_1 x^2 + \beta_1 x^3 + \gamma_1 x^4.$$

Merken wij eerst nog op, dat VAN DER WAALS a_1 bij electrolyten en andere oplossingen in water steeds *negatief* vond (l. c. bl. 195). Nu is het duidelijk, dat wanneer mag geschreven worden $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$, de coëfficient $a_1 = \frac{(b_2\sqrt{a_1} - b_1\sqrt{a_2})^2}{b_1^3}$ wordt, en dus altijd *positief* zou moeten gevonden worden. (Ik vond b.v. bij tin-amalgamen a_1 *positief*.) Het schijnt dus, dat wanneer een der componenten (b.v. water) een *associeerende* stof is, of wanneer de andere component *electrolytisch gedissocieerd*, zeker *niet* volgens D. BERTHELOT mag gezet worden $a_1 a_2 = a^2_{12}$, afgezien nog van het feit, dat in zulke gevallen a_1 en a_2, evenmin als b_1 en b_2, constanten zijn.

De formule (8) in mijne voorgaande mededeeling wordt nu:

$$T = T_0 \frac{1 + \frac{1}{q_0}\frac{a_1 x^2}{(1+rx)^2}}{1 - \frac{RT_0}{q_0} log(1-x)},$$

of met $\frac{a_1}{q_0} = a$, $\frac{RT_0}{q_0} = \Theta$:

$$T = T_0 \frac{1 + \frac{ax^2}{(1+rx)^2}}{1 - \Theta\, log\,(1-x)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8bis)$$

Voor Θ werd uit waarnemingen beneden $x = 0{,}1$ zeer nauwkeurig 0,396 gevonden. [1]) Neemt men nu verder voor de (uit andere waarnemingen bij hoogere waarden van x berekende) waarden van de coëfficienten a en r aan:

$$a = 0{,}0453; \qquad r = -\,0{,}74,$$

zoo verkrijgt men ($T_0 = 273{,}15 + 231{,}63 = 504{,}8$) het volgende overzicht.

---

[1]) In de voorgaande mededeeling werd 0,400 aangenomen, maar $\frac{200}{505} = 0{,}396$ is iets nauwkeuriger.

x	x^2	Noemer $1-\theta \log(1-x)$	αx^2	$(1+rx)^2$	Teller $1+\frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2}$	$T-273°.15$ berekend.	id. gevonden.	Δ
0.1005	0.0101^0	1.0420	0.00045^8	0.8567	1.0005	211.6	211.6	0
0.1716	0.0294^5	1.0745	0.00133^4	0.7621	1.0018	197.5	198.6	—1.1
0.2338	0.0546^6	1.1054	0.00247^6	0.6839	1.0036	185.2	183.7	+1.5
0.2969	0.0881^5	1.1395	0.00399^3	0.6089	1.0066	172.8	173.0	—0.2
0.3856	0.1487	1 1930	0.00673^6	0.5108	1.0132	155.6	155.2	+0.4
0.5001	0.2501	1.2745	0.01133	0.3968	1.0286	134.3	133.4	+0 9
0.5973	0.3568	1.3602	0.01616	0.3114	1.0519	117 3	115.2	+2.1
0.6467	0.4182	1 4119	0.01894	0.2719	1.0697	109.3	107.4	+1.9
0.6754	0.4562	1.4456	0 02067	0.2502	1.0826	105.0	103.4	+1.6
0.6813	0.4642	1.4528	0.02103	0.2458	1.0856	104.0	102.4	+1.6
0.7104	0.5047	1.4907	0 02286	0.2250	1.1016	99.9	99.0	+0.9
0.7155	0.5119	1.4978	0.02319	0.2214	1.1048	99 2	98.8	+0.4
0.7477	0.5591	1.5454	0.02533	0.1995	1.1270	95.0	95.4	—0.4
0.7547	0.5696	1.5565	0.02580	0.1949	1.1324	94.1	94.0	+0.1
0.7963	0.6344	1.6301	0.02873	0.1687	1.1703	89.3	90.0	—0.7
0.8189	0.6703	1.6767	0.03038	0.1552	1.1957	86.8	88.4	—1.6
0.8921	0.7958	1.8817	0.03605	0.1155	1.3121	78.9	79.7	—0.8
0 9483	0.8993	2.1731	0.04074	0.0889^8	1.4579	65.5	65.2	+0.3

Zooals men ziet, is de overeenkomst uitstekend; de gemiddelde afwijking is ongeveer 0°,9, terwijl deze bij de empirische formule met βx^2 en γx^3 (zie de voorgaande mededeeling), wanneer men de laatste waarde niet mederekent, 0°,85 bedroeg. De v. d. Waals'sche uitdrukking voor den correctieterm geeft dus het verloop der smeltlijn over het geheele waargenomen beloop, van af 212° tot 65° toe, minstens evengoed weer. Maar wat meer is, terwijl mijne vroegere empirische formule de twee laatste waarnemingen (bij 80° en 65°) niet zeer nauwkeurig weergeeft (de afwijking bij de laatste was zelfs 10°), geeft de v. d. Waals'sche uitdrukking niet alleen deze, maar ook de vier waarnemingen bij nog lagere temperaturen (zie blz. 22 van het Proefschrift van van Heteren) voldoende weer. Bij deze waarnemingen werden door analyse van de vloeibare phase, die bij een gegeven temperatuur met de vaste phase in evenwicht is, de waarden van x en t bepaald.

x	x^2	Noemer.	αx^2	$(1+rx)^2$	Teller.	$T-273.^{\circ}15$ berekend.	id. gevonden.	Δ
0.9879	0.9759	2.7482	0.04421	0.0723^1	1.6114	22.9	25.0	—2.1
0.9903	0.9807	2.8357	0.04443	0.0714^0	1.6223	15.7	15.0	+0.7
0.9941	0.9882	3.0326	0.04477	0.0699^1	1.6403	— 0.1	0.0	—0.1
0.9964	0.9928	3.2282	0.04497	0.0690^1	1.6516	— 14.9	—18.8	+3.9

De overeenstemming is zelfs onverwacht groot, wanneer men bedenkt, dat de smeltlijn hier nagenoeg verticaal verloopt, en een geheel onbeteekenende verandering in x een verschil van verscheidene graden in T veroorzaakt.

4. Beschouwen wij de formule

$$T = T_0 \frac{1 + 0{,}0453 \left(\frac{x}{1-0{,}74\,x}\right)^2}{1-0{,}396\ log\,(1-x)}$$

nog wat nader. Bij geringe waarden van x gaat ze over in

$$T = T_0 \frac{1 + 0{,}0453\ x^2}{1 + 0{,}396\ (x + {}^1/_2\ x^2)} = T_0\,[1-0{,}396\ x + 0{,}004\ x^2].$$

Doordat dus *toevallig* de coëfficient van x^2 bijna 0 is, loopt de smeltlijn hier *in dit geval* over een tamelijk groot gebied (van 232° tot 120°) als een nagenoeg *rechte lijn*. Daarvoor is dus in het algemeen noodig, dat $\Theta^2 - \frac{1}{2}\,\Theta + \alpha$ zeer klein of 0 is.

Daar bij evenwicht tusschen het vaste tin en het tin in het amalgaam $\mu = \mu_1$ is, of

$$-\mu + \mu_1 = 0,$$

zoo is ook

$$\frac{\partial}{\partial T}(-\mu + \mu_1) + \frac{\partial}{\partial x}(-\mu + \mu_1)\frac{dx}{dT} = 0.$$

Nu is volgens een bekend theorema $\frac{\partial}{\partial T}(-\mu + \mu_1) = -\frac{q}{T}$. Verder is μ — de moleculaire potentiaal voor de vaste phase — niet van x afhankelijk. Derhalve wordt:

$$-\frac{q}{T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial x}\frac{dx}{dT} = 0,$$

en mitsdien

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T}{q}\frac{\partial \mu_1}{\partial x}.$$

Men ziet dus dat — ondersteld, dat zooals hier de vaste phase geen kwik bevat — $\frac{dT}{dx}$ niet $= 0$ kan worden, tenzij $\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = 0$ is. Maar dan is de vloeistofphase *labiel* en bevinden we ons op de spinodale lijn, zoodat het vloeibare amalgaam zich reeds lang in twee phasen van verschillende samenstelling zou gesplitst hebben.

Nu kan $\frac{\partial \mu_1}{\partial x}$, dus ook $\frac{dT}{dx}$, bij *twee* waarden van x nul worden; er zijn dus in dit geval altijd twee horizontale raaklijnen. Een limietgeval hiervan is natuurlijk een buigpunt met slechts één horizontale raaklijn.

Daar

$$\frac{d^2T}{dx^2} = \frac{T}{q}\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2} + \frac{\partial \mu_1}{\partial x}\frac{d}{dx}\left(\frac{T}{q}\right),$$

zoo zal dit limietgeval blijkbaar optreden, wanneer

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \quad \text{en} \quad \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2}$$

gelijktijdig 0 zijn. Nu is

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = -\frac{RT}{1-x} + \frac{2A}{{b_1}^3}\frac{x}{(1+rx)^3}\,; \quad \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_2} = -\frac{RT}{(1-x)^2} + \frac{2A}{{b_1}^3}\frac{1-2rx}{(1+rx)^4},$$

zoodat voor dit buigpunt zullen gelden de betrekkingen

$$\frac{x(1-x)}{(1+rx)^3} = \frac{RT}{2\alpha_1} \quad ; \quad \frac{(1-x)^2(1-2rx)}{(1+rx)^4} = \frac{RT}{2\alpha_1}.$$

Door deeling vindt men:

$$x\,(1 + r\,x) = (1-x)\,(1-2\,r\,x),$$

of

$$r\,x^2 - 2\,(1 + r)\,x + 1 = 0.$$

Zoowel wanneer r negatief, dan wanneer r positief is, vindt men hieruit:

$$x_c = \frac{1+r-\sqrt{1+r+r^2}}{r}, \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (a)$$

wanneer men door x_c de waarde van x bij het buigpunt aanduidt. x_c kan van $^1/_2$ (als $r = 0$) tot 1 (als $r = -1$) loopen, waarneer r *negatief* is. Is daarentegen r *positief*, dan loopt x_c van $^1/_2$ (als $r = 0$) tot 0 (als $r = \infty$). Het positieve teeken vóór $\sqrt{1 + r + r^2}$ zou in beide gevallen onmogelijke waarden voor x_c geven.

Wij verkrijgen nu verder:

$$\frac{x_c(1-x_c)}{(1+rx_c)^3} = \frac{RT}{2aq_0} = \frac{RT_0}{q_0} \cdot \frac{1}{2a} \cdot \frac{T}{T_0} = \frac{\Theta}{2a} \cdot \frac{T}{T_0},$$

d.w.z., wanneer voor $\frac{T}{T_0}$ zijn waarde uit (8*bis*) wordt gesubstitueerd:

$$\frac{x_c(1-x_c)}{(1+rx_c)^3} \lessgtr \frac{\Theta}{2a} \cdot \frac{1+\frac{ax_c^2}{(1+rx_c)^2}}{1-\Theta log(1-x_c)},$$

waarbij door het onderste teeken toestanden worden aangsduid, waar $\frac{\partial \mu_1}{\partial x} < 0$ is, welke derhalve *stabiel* zijn. Hieruit volgt dus:

$$2a \frac{x_c(1-x_c)}{1+rx_c}(1 - \Theta log(1-x_c)) \gtrless \Theta[(1 + r x_c)^2 + a x_c^2].$$

Nu vindt men uit de vergelijking, waaruit (*a*) werd afgeleid:

$$1 + r x_c = 3\frac{1-x_c}{2-x_c},$$

zoodat ook

$$\frac{2}{3} a x_c (2 - x_c)^3 (1 - \Theta log(1 - x_c)) \gtrless \Theta [9(1 - x_c)^2 + a x_c^2 (2 - x_c)^2],$$

derhalve

$$a \lessgtr \frac{27\Theta(1-x_c)^2}{x_c(2-x_c)^2[2(2-x_c)(1-\Theta log(1-x_c)) - 3\Theta x_c]} \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

Is dus $a =$ of $>$ dan deze waarde, dan wordt op de smeltlijn $\frac{\partial \mu_1}{\partial x}$ op één of twee plaatsen $= 0$.

Uit de uitdrukking voor $\frac{\partial \mu_1}{\partial x}$ (zie boven) volgt onmiddellijk, dat wanneer A, en dus a, *negatief* mocht wezen, $\frac{\partial \mu_1}{\partial x}$ nooit $= 0$, noch minder positief kan worden. Het optreden van *labiele* toestanden op de smeltlijn kan dus alleen bij *positieve* a verwacht worden, en dan alleen zoodra a de door (*b*) gegeven waarde *bereikt* of *overtreft*.

De betrekkingen (*a*) en (*b*) vereenigd geven dus de voorwaarde voor *stabiele* phasen langs de *geheele* smeltlijn aan.

In ons voorbeeld is $r = -0.74$ en geeft (*a*) $x_c = 0.863$. De vergelijking (*b*) geeft dan verder met $\Theta = 0.396$:

$$a \lessgtr \frac{27 \times 0{,}396 \times (0{,}137)^2}{0{,}863 \times (1{,}137)^2 [2 \times 1{,}137(1 - 0{,}396\, log\, 0{,}137) - 3 \times 0{,}396 \times 0{,}863]},$$

d.w.z.

$$a \lessgtr \frac{0{,}180}{2{,}274 \times 1{,}787 - 1{,}025} \text{ of } \lessgtr \frac{0{,}180}{3{,}04} \text{ of } \lessgtr 0{,}0592.$$

Nu was in ons geval $a = 0{,}0453$, zoodat we ons overal in het stabiele gebied bevinden (zooals trouwens de gedaante der waargenomen smeltlijn te kennen geeft). Ware $a = 0{,}059$ geweest, zoo hadden wij een buigpunt met horizontale raaklijn gehad, en ware $a > 0{,}059$ geweest, dan zouden wij in de smeltlijn op twee plaatsen een horizontale raaklijn hebben zien optreden. Dit laatste geval is natuurlijk niet realizeerbaar, en zou het homogene vloeibare amalgaam zich in twee heterogene vloeibare phasen van verschillende samenstelling splitsen. [1])

Een andere vraag is, bij welke waarden van x en T het eerst $\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = 0$ wordt — waar dus de plooi begint, onafhankelijk van de omstandigheid of men zich dan al of niet op de smeltlijn bevindt, hetgeen zooeven onderzocht werd.

Men heeft dan alleen de betrekkingen $\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = 0$ en $\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2} = 0$ te combineeren, om daaruit de waarden van x en T bij het „kritische" punt te vinden. Als boven vindt men:

$$x_c = \frac{1+r-\sqrt{1+r+r^2}}{r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3a)$$

De temperatuur T_c van dit kritische punt vindt men uit $\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = 0$, d.w.z. uit (zie boven)

$$\frac{x_c(1-x_c)}{(1+rx_c)^3} = \frac{\Theta}{2a}\frac{T_c}{T_0}.$$

Men vindt derhalve:

---

[1]) Het is misschien niet van belang ontbloot hierbij op te merken, dat wanneer de *vaste* phase een *vaste oplossing* der beide componenten vormt, het voorkomen van een buigpunt met *horizontale* raaklijn in de smeltlijn *blijft* wijzen op *labiele* toestanden. Immers in de algemeene betrekking

$$\frac{dT}{dx} = T\,\frac{(x_2 - x_1)\,\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}}{w_{21}}$$

wordt, tengevolge van het 0 worden van $x_2 - x_1$, $\frac{dT}{dx}$ steeds maar op *een* plaats $= 0$; terwijl tengevolge van het 0 worden van $\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x^2}$, $\frac{dT}{dx}$ altijd op *twee* plaatsen $= 0$ wordt, of in het grensgeval op *twee samenvallende* plaatsen in een buigpunt met horizontale raaklijn. De Visser nu meent een dergelijk buigpunt bij mengsels van stearine- en palmitinezuur [1]) gevonden te hebben. Onmogelijk is het natuurlijk

---

[1]) Recueil der T. Ch. (2) T. 2, N°. 2, en 4 (1898).

$$T_c^{\text{ve}} = T_0 \frac{2\alpha}{\theta} \frac{x_c(1-x_c)}{(1+rx_c)^3},$$

of daar $1 + rx_c = 3\,\frac{1-x_c}{2-x_c}$ is:

$$T_c = \frac{1}{27} T_0 \cdot \frac{2\alpha}{\theta} \frac{x_c(2-x_c)^3}{(1-x_c)^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3b)$$

Bij deze — of bij *lagere* temperaturen, want dan wordt $\frac{\partial \mu_1}{\partial x}$ positief — bevindt men zich dus in de plooi.

In het geval van tin en kwik vindt men met $r = -0{,}74$ voor x_c de waarde 0,863 (zie boven). Voor T_c vindt men:

$$T_c = \frac{504{,}8}{27} \times \frac{0{,}0906}{0{,}396} \times 67{,}60 = 289^\circ.2.$$

Het „kritische" punt ligt derhalve bij 16° C., d.w.z. ruim 57° lager dan het bij $x = 0{,}863$ (13,7 atoom % tin) behoorende punt der smeltlijn, nl. 83°,2 C.

---

niet, dat hier toevallig een geval aanwezig zou zijn, waarin de grootheid α de door (*b*) aangeduide waarde bezit. Dat ook de lijn der eindstolpunten daar vlak bij eveneens een dergelijk buigpunt vertoont, wijst er op dat de voorwaarden $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = 0$, $\frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^3} = 0$ op beide lijnen ongeveer *gelijktijdig* vervuld worden, wat de toevalligheid nog vergroot, omdat dan ook bij de *vaste* phase α de daartoe vereischte waarde zou bezitten. Er dient nl. op gewezen te worden, dat in het algemeen de voorwaarden $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = 0$, $\frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^3} = 0$ voor *beide* phasen volstrekt niet insluiten $x_1 = x_2$. Want daarvoor is noodig $\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} = \frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2}$. Het is derhalve een nieuw toeval, dat de beide buigpunten schijnen samen te vallen. Maar daarvoor kan hier een reden worden aangegeven. Uit de vergelijking, waaruit (*a*) gevonden wordt, nl. $rx^2 - 2(1+r)x + 1 = 0$, volgt, dat bij $r = 0$ $x = 1/2$ is. Nu vond DE VISSER de beide buigpunten bij $x = 1/2$ ongeveer ($= 0.525$), zoodat de grootheid r zoowel in de vaste phase als in de vloeibare nagenoeg $= 0$ is (dus $b_1 = b_2$). En in dat geval *moeten* de waarden van x bij beide buigpunten overeenstemmen, nl. beide bij $x = 1/2$.

Het geval, door DE VISSER bestudeerd, *kan* dus zijn: toevallige coincidentie der beide buigpunten. Maar dan moeten, wegens $\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2} = 0$ en $\frac{\partial^2 \zeta_2}{\partial x_2^2} = 0$, zoowel de *vloeibare* als de *vaste* phase zich in twee lagen — evenwel van *identieke* samenstelling gesplitst hebben. De allergeringste stollingsvertraging zou echter onmiddellijk binnen de plooi gevoerd hebben, en dan zouden de beide phasen zich gesplitst hebben in twee lagen van *eenigszins verschillende* samenstelling. Waarschijnlijker is het evenwel dat de beide lijnen *bijna* een buigpunt met horizontale raaklijn vertoonen, en dat ze elkaar wel *zeer dicht naderen*, maar *niet aanraken*.

Er zijn natuurlijk gevallen, waarbij die afstand geringer is, en waar dus een geringe oversmelting ons reeds binnen het gebied der plooi brengt, hetgeen dan bij het uitblijven der vaste phase aanleiding geeft tot splitsing in twee lagen.

Ik merk nog even op, dat de waarde x_c in het algemeen *niet* correspondeert met een eventueel buigpunt (met schuine raaklijn nl.) op de smeltlijn, wanneer het kritische punt niet *op* de smeltlijn gelegen is. Want $\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = 0$, $\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x^2} = 0$ voeren niet tot $\frac{d^2T}{dx^2} = 0$, wanneer deze differentiaalcoëfficiënten niet *op* de smeltlijn $= 0$ worden.

5. De waarde van q, de smeltwarmte van het tin in het vloeibare amalgaam, is blijkbaar

$$q = q_0 \left(1 + \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2}\right).$$

Voor q_0 wordt — in de onderstelling dat het kwik *éénatomig* in het tin oplost — bij geringe waarden van x door berekening gevonden 2550 Gr. kal. PERSON vond experimenteel 1690 Gr. kal. Mocht dit cijfer later worden bevestigd, dan zou hieruit volgen, dat de associatietoestand van het kwik ongeveer 1,5 is.

Nu volgt uit bovenstaande formule, dat bij 25° C., waar x nagenoeg 1 is,

$$q = 2550 \times 1{,}6114 = 4110 \text{ Gr. kal.}$$

zou moeten wezen, terwijl VAN HETEREN langs elektromotorischen weg ± 3000 Gr. kal. vond. Hieruit zou dus volgen, dat de gebruikte waarde van q_0 ongeveer 1,4 maal te groot is, wat een bevestiging zou wezen van het feit, dat kwik niet als atoom in het amalgaam aanwezig is.

Om zich zekerheid te verschaffen aangaande den moleculairtoestand van het *tin* in het amalgaam zou men de — niet waargenomen — smeltlijn van het *kwik* moeten kennen, en de smeltpuntsverlaging, benevens de smeltwarmte bepalen bij aanwezigheid van zeer geringe hoeveelheden tin. Er bestaan nl. aanwijzingen, dat ook het tin niet als atoom aanwezig is. Want de grootheid $r = -b_1 + b_2$, die door ons $= -0{,}74$ werd gevonden, geeft voor $\frac{b_2}{b_1}$ de waarde 0,26, waaruit zou volgen, dat het moleculairvolume van tin (b_1) ongeveer 4 maal grooter zou zijn dan dat van kwik (b_2). Nu is het atoomvolume van Hg $= 14{,}7$, dat van Sn $= 16{,}1$, zoodat bij éénatomigheid der beide componenten $\frac{b_2}{b_1}$ nagenoeg 1 moest zijn, terwijl die verhouding in

werkelijkheid $= {}^1/_4$ is ; dit wijst er dus op, dat ook bij het tin wellicht meerdere (tot zes) atomen tot één molecuul vereenigd zijn.

Het zou zeker uiterst gewenscht zijn, zoo deze kwestie eens werd uitgemaakt. Want de waarden van x zijn in al onze berekeningen slechts geldig, wanneer zoowel kwik als tin éénatomig worden ondersteld. En zoo staat het met al dergelijke berekeningen, bij andere amalgamen.

Het zij mij vergund er hier nog even op te wijzen, dat men den moleculairtoestand van het *kwik* kan bepalen uit de smeltpuntsverlaging van het *tin*, wanneer daarin *weinig kwik* is opgelost — terwijl men den moleculairtoestand van het *tin* kan te weten komen uit de smeltpuntsverlaging van het *kwik*, bij aanwezigheid van *weinig tin*. Men leert nl. bij *verdunde* oplossingen alleen iets aangaande den toestand der *opgeloste stof*, nooit iets ten opzichte van dien van het oplosmiddel. Want in de grensformule

$$T_0 - T = \frac{RTT_0}{q_0}\, x$$

zal, wanneer T_0 en q_0 b.v. betrekking hebben op het *tin* als oplosmiddel, alles in het tweede lid onveranderd blijven, wanneer het tin eens niet éénatomig, maar b.v. n-atomig was. Want dan werd x, de concentratie van het opgeloste kwik, n-maal grooter, maar ook q_0 zou n-maal grooter worden, omdat de smeltwarmte op 1 mol. $= n$-atomen betrekking heeft. Daarentegen zou in het tweede lid van bovenstaande formule alleen x veranderen, als het kwik eens m-atomig aanwezig was ; x zou dan nl. m-maal kleiner worden, en zal men dus ook een m-maal kleinere smeltpuntsverlaging $T_0 - T$ constateeren dan bij aanname van éénatomigheid berekend is.

Op deze wijze zou men dus tot de kennis van den moleculairtoestand aan de randen — bij $x = 0$ (voor het kwik) en $x = 1$ (voor het tin) — kunnen geraken. Maar om nu verder te besluiten tot den toestand bij andere waarden van x, daartoe zou men de geheele smeltlijn nauwkeurig moeten nagaan, en dit kan in vele gevallen uiterst ingewikkeld worden.

6. Er bestaat evenwel nog een middel om iets aangaande den moleculairtoestand van het vaste tin te weten te komen, en dat is de samenstelling der *vaste* phase, die met de vloeibare in evenwicht is. Stelt men nl. de moleculaire potentialen van het *kwik* in beide phasen aan elkaar gelijk, dan verkrijgt men :

$$e_2 - c_2\, T + RT \log x + \frac{\alpha_2 (1-x)^2}{(1+rx)^2} = e'_2 - c'_2\, T + RT \log x' + \frac{\alpha'_2 (1-x')^2}{(1+r'x')^2},$$

waar de grootheden met accenten op de vaste phasen betrekking hebben.

Dit geeft verder:

$$(e_2-e'_2)-(c_1-c'_1)\,T = RT\log\frac{x'}{x}+\left[\frac{\alpha'_2(1-x')^2}{(1+r'x')^2}-\frac{\alpha_2(1-x)^2}{(1+rx)^2}\right],$$

of met $e_2-e'_2 = q'_0$, en invoering van de smelttemperatuur T'_0 van het zuivere kwik:

$$q'_0\left(1-\frac{T}{T'_0}\right) = RT\log\frac{x'}{x}+\text{id.},$$

dus

$$q'_0 = \frac{RTT'_0}{T-T'_0}\left[\log\frac{x}{x'}+\left\{\frac{\alpha_2(1-x)^2}{RT(1+rx)^2}-\frac{\alpha'_2(1-x')^2}{RT(1+r'x')^2}\right\}\right].$$

Nu is in vloeibaren toestand $\alpha_2 = \alpha_1 \times \frac{b_1}{b_2}$ (zie boven) $= \alpha q_0 \times \frac{b_1}{b_2}$, dus $\frac{\alpha_2}{RT} = \frac{\alpha q_0}{RT_0}\frac{T_0}{T}\times\frac{b_1}{b_2} = \frac{\alpha}{\theta}\times\frac{T_0}{T}\times\frac{b_1}{b_2}$. Deze grootheid is dus $= 0{,}1144 \times \frac{504{,}8}{298{,}2}\times\frac{50}{13} = 0{,}745$. De waarde van den correctieterm is derhalve — wanneer $\alpha'_2 = \alpha_2$ en $r' = r$ mag worden gesteld, wat als eerste benadering moge gelden:

$$0{,}745\left\{\left(\frac{0{,}012}{1-0{,}74\times 0{,}988}\right)^2-\left(\frac{0{,}99}{1-0{,}74\times 0{,}01}\right)^2\right\},$$

daar bij 25° de samenstelling van de vloeibare phase $x = 0{,}988$ gevonden werd, en die van de vaste phase $x' = 0{,}01$ (wellicht 0,06). De bedoelde waarde wordt dus:

$$0{,}745 \times (0{,}0020-0{,}9950) = -\,0{,}74.$$

Een verandering van x' van 0,01 tot bv. 0,06 kan hierin maar weinig verandering brengen. Verder is de waarde van den hoofdterm $\log\frac{x}{x'}$:

$$\log^{10}\frac{0{,}988}{0{,}01}\times 2{,}3026 = 4{,}59,$$

zoodat wij verkrijgen (bij 25° C.):

$$q'_0 = \frac{2\times 298{,}2\times 234{,}5}{63{,}7}\times 3{,}85 = 8450 \text{ Gr. kal.},$$

terwijl Person vond $q' = 2{,}82\times 200{,}3 = 565$ Gr. Kal. Wij vinden dus een 15-maal te groote waarde. En een geringe fout in den correctieterm — 0,74 kan dit resultaat niet te niet doen. Neemt men echter tin in het vaste amalgaam 6-atomig aan, dan wordt x' onmiddellijk in plaats van 0,01 ongeveer 6 maal grooter dus $= 0{,}06$, en

valt q'_0 tot ± 4400 Gr. Kal. Wordt daarenboven x' oorspronkelijk niet $= 0{,}01$, maar $= 0{,}06$ aangenomen, zoodat bij 6-atomigheid x' nu $= 0{,}32$ wordt, dan begint de waarde van q'_0 inderdaad dichter tot de experimenteel gevonden waarde te naderen.

Er zijn dus in al het bovenstaande inderdaad aanwijzingen genoeg om tot de meer-atomigheid zoowel van kwik als van tin te doen besluiten. Nauwkeurige proeven in de boven aangeduide richting, benevens hernieuwde bepalingen der beide smeltwarmten zullen echter te dien opzichte beslissing moeten brengen.

Na resumtie van het behandelde wordt de vergadering gesloten.

(11 Februari, 1903).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 28 Februari 1903.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 594.

Jaarverslag der Geologische Commissie over 1902, p. 594.

J. L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK: „De sympathieën en antipathieën der elementen in de stollingsgesteenten", p. 596.

A. W. NIEUWENHUIS: „De invloed van veranderde levensomstandigheden op de physieke en psychische ontwikkeling der bevolking van Centraal-Borneo", p. 597.

J. W. MOLL: Aanbieding der dissertatie van den Heer J. C. SCHOUTE: „Die Stelar-Theorie", p. 613.

JAN DE VRIES: „De bollen van MONGE behoorende bij bundels en scharen van quadratische oppervlakken", p. 618.

C. A. LOBRY DE BRUYN en ERNST COHEN: „Het geleidingsvermogen van hydrazine en van daarin opgeloste stoffen", p. 621.

A. H. J. BELZER: „De snelheid der omzetting van tribroomphenolbroom in tetrabroomphenol". (Aangeboden door den Heer LOBRY DE BRUYN), p 627.

ERNST COHEN en TH. STRENGERS: „Over het atoomgewicht van het antimonium". (Aangeboden door den Heer JULIUS), p 632. (Met één plaat).

J. D. VAN DER WAALS Jr.: „De veranderlijkheid met de dichtheid van de grootheid b uit de toestandsvergelijking". (Aangeboden door den Heer VAN DER WAALS), p. 640.

W. H. JULIUS: „Eigenaardigheden en veranderingen van de Fraunhofersche lijnen, verklaard uit anomale dispersie van het zonlicht in de corona", p. 651.

J. E. VERSCHAFFELT: „Bijdrage tot de kennis van het ψ-vlak van VAN DER WAALS. VII. De toestandsvergelijking en het ψ-vlak in de onmiddellijke nabijheid van den kritischen toestand voor binaire mengsels met een kleine hoeveelheid van een der bestanddeelen (3de mededeeling). (Aangeboden door den Heer KAMERLINGH ONNES), p. 663.

H. KAMERLINGH ONNES: „Hulpmiddelen en methoden in gebruik bij het Cryogeen Laboratorium. III. Het verkrijgen van baden van zeer gelijkmatige en standvastige lage temperatuur in den Cryostaat (vervolg). Gewijzigde vorm van Cryostaat voor toestellen van kleine afmeting. IV. Permanent bad van vloeibare stikstof onder gewonen en onder verlaagden druk. V. Inrichting van een BURCKHARDT-WEISS vacuumpomp ten dienste van circulaties voor lage temperaturen", p. 667. (Met platen).

Aanbieding eener verhandeling van den Heer J. LORIÉ: „Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen" (IV), door den Heer VAN BEMMELEN, p. 675.

Aanbieding van Boekgeschenken, p. 676.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heeren KAMERLINGH ONNES, MOLL en HAMBURGER hebben bericht gezonden dat zij verhinderd zijn de vergadering bij te wonen.

Ingekomen zijn:

1°. Missive van den Minister van Binnenlandsche Zaken d.d. 24 Februari 1903 waarin bericht wordt dat de Rijkssubsidie is verhoogd met *f* 2000.— voor eens, ten einde den achterstand in het drukken van de Verhandelingen der Natuurkundige afdeeling in te halen.

Aan den Minister zal hiervoor de dank der Akademie betuigd worden.

2°. Circulaire van het „Congrès international de Botanique" dat van 12 tot 18 Juni 1905 te Weenen zal worden gehouden.

3°. Circulaire bevattende een uitnoodiging tot bijwoning van het „5e Internationale Kongress für angewandte Chemie" van 2—8 Juni 1903 te Berlijn te houden.

Beide circulaires worden voor kennisgeving aangenomen.

4°. Schrijven van de Heeren KAMERLINGH ONNES en J. C. KAPTEYN waarbij zij mededeelen voor het lidmaatschap der Commissie voor de Buys Ballot-medaille te moeten bedanken.

De Voorzitter benoemt in hunne plaats de Heeren HAGA en P. ZEEMAN tot leden dier Commissie. Beide Heeren nemen de benoeming aan.

Aardkunde. — De Heer VAN BEMMELEN brengt uit het: *„Jaarverslag der Geologische Commissie over* 1902" hetwelk luidt als volgt:

In den loop dezes jaars mochten wij slechts tweemaal eene mededeeling omtrent verrichte boringen ontvangen, hetgeen een aanmerkelijk verschil uitmaakt met de inzendingen van wege de Heeren Hoofdingenieurs en Ingenieurs van den Waterstaat in het vorige jaar. De Heer Ingenieur G. ROOSEBOOM te Brielle zond ons namelijk de profielen toe van zes grondboringen, te Numansdorp, Hellevoetsluis en Heenvliet, met het aanbod de verzamelde aardmonsters te zullen toezenden, indien die mochten verlangd worden. Dr. J. LORIÉ had de welwillendheid de profielen na te zien en op zijn verzoek werden de aardmonsters van twee dier boringen door den Heer ROOSEBOOM hem toegezonden, en door hem onderzocht.

Van den Hoofdingenieur A. A. BEKAAR te Middelburg ontving Dr. LORIÉ eene uitnoodiging (in Mei ll.) om de nieuwe sluisput te Ter Neuzen in oogenschouw te nemen, waar juist eene veenlaag

met tal van boomstronken en boomstammen zichtbaar was geworden. Dr. Lorié heeft aan dat verzoek voldaan. Ook heeft hij de profielen en monsters ontvangen van 3 boringen te Eindhoven, en van ééne te Walsoorde nabij Hontenisse in Zeeland.

Het verslag van Dr. Lorié over de sluisput te Ter Neuzen en de boringen te Numansdorp, te Hellevoetsluis, Ooltgensplaat, Walsoorde en Eindhoven zijn wij eerstdaags te verwachten, om aan de Akademie aan te bieden. De boring te Walsoorde heeft verscheidene voor bepaling geschikte fossielen opgeleverd, welke zullen toelaten om die laag tot eene bepaalde vorming te brengen.

Ons medelid Prof. Schroeder van der Kolk heeft in de maand Augustus, met medewerking zijner leerlingen, de proeve van kaarteering van twee strooken van ons land voortgezet. Wij verwijzen daarvoor naar de mededeeling in ons vorige jaarverslag (Zittingsverslag van Januari 1902 bladz. 448) en het verslag van Prof. Schroeder van der Kolk van Oktober 1901 (Zittingsversl. Okt. blz. 223—227). Thans zijn gekaarteerd geworden de Bladen dier strook 392, 393, 397 [1]) in Gelderland.

Ook heeft de Heer J. van Baren een onderzoek ingesteld naar de verspreiding der zuidelijke gesteenten op de Veluwe in verband met de hoogtelijnen.

Het groote aantal grondmonsters en gesteenten, dat in dit en in het vorige jaar verzameld is, maakte het volstrekt noodzakelijk dat het onderzoek en de bepaling daarvan onderhanden genomen werd, zoowel in verband tot het vervolg van het onderzoek, als om de hoeveelheid onbestemd en ononderzocht materiaal niet bovenmatig te doen aangroeien. Een der leerlingen van Prof. Schroeder van der Kolk is daarmede onder zijn toezicht belast geworden.

Het kaarteerwerk en de overige onderzoekingen zijn grootendeels bekostigd uit de ter onzer beschikking gestelde toelage.

In het vorige verslag werd vermeld, dat de Heer G. Reinders in December 1901 een verslag had ingediend betreffende het vervolg van zijn onderzoek van het ijzeroer in de veenlagen en broekgronden. Dat verslag is in de Januarivergadering van 1902 aangenomen en

---

[1]) Blad 392 door den Heer E. A. Douglas, assistent aan de P. Sch. als ploeghoofd, en de Heeren Studenten J. Versluys, I. R. van Gelder en A. H. J. Thie
Blad 393 door den Heer J. A. Grutterink oud assistent en Cand. Mijningenieur als ploeghoofd, en de Heeren P. Tesch, H. F. Grondijs, G. Duyfjes en C. B. Hoogenraad
Blad 397 door de Heeren Cand. Mijningenieurs J. D. van Heek en F. P. C. S. van der Ploeg als ploeghoofden, en de Heeren P. F. Bliek, E. Beekman Gz., F van Lier, P. Huffnagel J. Schuntzer en C. Moerman.
Dit laatste blad was bijzonder bewerkelijk.

sedert in het licht verschenen als N° 31 der Mededeelingen omtrent de Geologie van Nederland, door de Commissie verzameld.

Wij betuigen onzen dank aan de Heeren Bekaar en Rooseboom voor hunne mededeeling en inzending, en veroorloven ons hier nogmaals bij de Heeren Hoofdingenieurs en Ingenieurs van den Rijks- en den Provincialen Waterstaat er op aan te dringen, dat zij ons steeds *tydig* willen mededeelen, wanneer putten geboord, doorsnijdingen gemaakt of fundeeringen gelegd worden.

Ten slotte doen wij aan de Akademie het voorstel: 1° haren dank te betuigen aan onzen medewerker Dr. Lorié, 2° om aan ZEx. den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid voor het jaar 1904 weder een toelage van *f* 1000 aan te vragen.

Wij vinden geene vrijheid om evenals het vorige jaar *f* 2000 aan te vragen, hoezeer ook overtuigd van de wenschelijkheid van de verhooging dier toelage op de toen aangevoerde gronden, omdat die verhooging het vorige jaar geweigerd is, en de redenen der weigering aan de Commissie onbekend zijn.

De Commissie voor het Geologisch onderzoek:
Van Diesen.
K. Martin.
Schroeder van der Kolk.
J. M. van Bemmelen, *Secretaris.*

Mineralogie. — De Heer Schroeder van der Kolk doet eene mededeeling over: *„De sympathieën en antipathieën der elementen in de stollingsgesteenten.*

De onregelmatigheden in de scheikundige samenstelling der stollingsgesteenten pleegt men grootendeels toe te schrijven aan de zoogenaamde differentiaties van het magma, een chemische differentiatie van het nog vloeibare magma als gevolg van storingen in den osmotischen druk en een mechanische differentiatie als gevolg van de werking der zwaartekracht op reeds afgescheiden kristallen. Het is eveneens bekend, dat bij deze differentiaties sommige elementen elkaars gezelschap zoeken, terwijl andere elkaar schijnen te ontvluchten.

In de aangeboden verhandeling heb ik een bijdrage willen leveren tot de kennis dier sympathieën en antipathieën. Dit doel heb ik trachten te bereiken door statistisch onderzoek van gesteenteanalysen. Mijn materiaal bestond uit drie serieën van analysen; eene van dieptegesteenten, eene van ganggesteenten en eene van eruptiefgesteenten.

Deze analysen heb ik eerst in klassen verdeeld volgens het gehalte aan SiO_2, daarna volgens dat aan Al_2O_3 enz., daarna in elke klasse het gemiddelde gehalte der andere elementen berekend en eindelijk deze uitkomsten èn in tabellen vereenigd èn grafisch voorgesteld. Reeds op deze wijze komen eenige merkwaardige betrekkingen tusschen de elementen onderling, aan het licht.

In het verder gedeelte der verhandeling heb ik getracht de verkregen uitkomsten met meer objectiviteit weer te geven, door ze onmiddellijk in getalwaarde uit te drukken. Het blijkt nu, dat de sympathieën en antipathieën, die wij kunnen afleiden uit de gesteenteanalysen dezelfde zijn, die wij leeren kennen uit de analysen van afzonderlijke mineralen ; deze eigenaardigheid, dat namelijk dezelfde elementen èn in de gesteenten èn in de mineralen te zamen voorkomen, kan op tweeërlei wijzen worden verklaard :

1. Bij de chemische differentiatie der magmas blijven die elementen elkaar op hun tochten gezelschap houden, die later een of ander mineraal te zamen zullen opbouwen.

2. Voordat de differentiatie is afgeloopen, is een deel der mineralen reeds uitgekristalliseerd, heeft tengevolge der kristallijnheid een betrekkelijk hoog soortelijk gewicht en bezinkt. Bij deze mechanische differentiatie zullen natuurlijk de sympathieën in het gesteente het gevolg zijn van die in de mineralen, zoodat de beide sympathieën wel moeten samengaan.

Met het oog op onze onderzoekingen is de tweede verklaring de eenvoudigste, maar daaruit zou volgen, dat aan de zwaartekracht een groote invloed moet worden toegekend bij de differentiatie der magmas, dus bij het ontstaan der verschillende gesteentetypen.

Het is hierbij onverschillig of het mineraalsediment misschien later weer oplost ; de differentiatie heeft eenmaal plaats gevonden en zal niet gemakkelijk weer worden teniet gedaan.

Den Haag, 28 Februari 1903.

Ethnologie. — De Heer Nieuwenhuis doet eene mededeeling: *„Invloed van veranderde levensomstandigheden op de physieke en psychische ontwikkeling der bevolking van Centraal-Borneo"*.

Zeer verschillend is het oordeel van bevoegde autoriteiten over den invloed, dien uitwendige levensomstandigheden uitoefenen op de ontwikkeling van een persoon en op die van de eigenaardigheden van een menschenras.

Pleit dit verschil van meening reeds voor de moeilijkheid, bij het individu dezen invloed te bepalen, nog veel grooter wordt die, zoodra

men tracht, kenmerkende verschillen te vinden onder twee groepen van menschen, welke toe te schrijven zijn aan hunne verschillende levensomstandigheden. Gaat men die na onder de hoogstaande cultuurvolken, welke leven onder zoo ingewikkelde verhoudingen, dan worden de bezwaren bijna onoverkomelijk.

Niet weinig wordt men daardoor belemmerd, dat onder de cultuurvolken het onderling verkeer en de vermenging zoo storend inwerken op een eventuëel effect van bijzondere voorwaarden in hun bestaan.

In Europa levert het volk der Israëlieten, dat zich als zoodanig sedert eeuwen in verschillende landen onder de daar heerschende toestanden heeft staande gehouden en weinig vreemde elementen in zich heeft opgenomen, eenige aanhoudspunten op. Evenwel de inwerkende levensvoorwaarden zijn ook hier zeer samengesteld en eene vermenging der Israëlieten van verschillende landen is niet uitgebleven.

Vooral daardoor dat de verhoudingen in de maatschappij der op minder hoogen trap van ontwikkeling staande volken meer eenvoudig zijn en de levensvoorwaarden voor al hare leden veel minder onderling verschillen als elders, heeft men de kans, dat onder hen eventuëele veranderingen in die levensvoorwaarden beter in het oog zullen springen en voor den navorscher veel duidelijk wordt, wat onder ingewikkelder verhoudingen moeilijk is uit te maken.

Van belang is nog, er op te wijzen, dat bij hen de invloed van de natuur, van de omgeving, waarin zij leven, van veel grooter uitwerking is als in hooger ontwikkelde maatschappijen, die zich tegen deze onmiddellijke afhankelijkheid beter hebben leeren verdedigen.

Ook treft men dergelijke stammen aan, waar de groote hinderlijke factor van veelvuldig onderling verkeer en vermenging is uitgesloten bij het beoordeelen van de veranderingen, die twee volken door verschillende uitwendige oorzaken hebben ondergaan. Nog meer vereenvoudigt zich het te ontleden beeld, wanneer twee groote groepen van hetzelfde volk sedert lang onder verschillende uitwendige omstandigheden leven en zich weinig of niet vermengden.

Voordat uitgemaakt is, dat de menschen, die deze stammen vormen, in hunne oorspronkelijke eigenschappen dezelfde zijn als Europeanen, mag men het onder hen opgemerkte niet zonder meer overbrengen op de Europeesche maatschappij. Voor het begrijpen van den ongedocumenteerden voortijd der ontwikkelingsgeschiedenis van de menschheid wendt men zich echter tot de nog heden op lageren trap van ontwikkeling staande volken; ik geloof, dat men evenzoo gerechtigd is, om uit veel, wat men onder hen opmerkt op sociaal gebied, zekere gevolgtrekkingen te maken omtrent overeenkomstige werkingen bij hoogerstaanden.

Ik had het voorrecht op mijn tweede reis door Borneo te leven onder twee groepen van hetzelfde volk, welke sedert een eeuw en langer onder zeer verschillende omstandigheden hebben geleefd. Dit waren de Bahau's aan den Boven-Mahakam, met welken ik meer dan twee jaar samenleefde en de Kĕnja's aan de Boven-Kajanrivier, onder welken ik enkele maanden doorbracht.

De stamgroepen van dezen naam bewonen door elkaar den boven- en middenloop van alle rivieren, die langs de Noordkust, te beginnen met den Batang-Rèdjang tot aan de Oostkust tot en met den Mahakam in zee stroomen. Men noemt hen gezamenlijk Pari'stammen en weet van hen, dat zij allen het brongebied van de Kajanrivier als hun stamland opgeven. Onderlinge twisten, uitvloeisel van een te dichte bevolking, vormden daar de aanleiding, dat sedert eenwen telkens stammen naar nabijgelegen rivieren wegtrokken, gelijk dit nog voor een 25 jaar geleden plaats had met een stam Oema Timé, die zich aan den Tawang, een linker zijrivier van den Mahakam vestigde.

De Bahau'stammen aan den Boven-Mahakam zijn alle ook van dit stamland, dat zij Apo Kajan noemen, afkomstig, maar wonen daar reeds meer dan 100 jaar. Een eigenaardig bewijs daarvan kreeg ik bij aankomst met mijn Bahau'geleide in Apo Kajan. Daar hoorde hun hoofd Kwing Irang voor het eerst uitvoerig de geschiedenis zijner voorouders, die in zijn eigen stam reeds vergeten was.

Hoe weinig dan ook de bewoners van den Boven-Mahakam met die van den Boven-Kajan verkeerden, kan men daaruit nagaan, dat onder alle jongere Bahau's slechts één man ooit in Apo Kajan geweest was en dat, toen ik in gezelschap van 60 Bahau's en 20 pseudo-Maleiers in Augustus 1900 de tocht daarheen aanvaardde, welke reis een maand duurde en door onbewoond gebied liep, niemand van ons den weg wist. Deze werd met op bepaalde wijze geplaatste stokken bij de riviermondingen door een troepje Kĕnja's, dat vooruitvoer, aangegeven, opdat wij deze riviertjes zouden kunnen opvaren.

Mogen wij dus als zeker aannemen, dat wij te doen hebben met stammen van denzelfden oorsprong, waarop trouwens ook hun taal, kleederdracht, zeden en gewoonten wijzen, die hen scherp afscheiden van andere stammen bijv. van die aan den Barito- en Beneden-Batang Rèdjang, door hun afdalen uit Apo Kajan naar den Boven-Mahakam kwamen de Bahau's in eigenaardige levensvoorwaarden, die een grooten invloed op hen uitoefenden. Aan den Boven-Mahakam wonen de Bahau's namelijk op een hoogte van 250 tot 200 M., de Apo Kajan is 600 M. en hooger. Dat dit verschil op Borneo in 't bijzonder, wat klimaat aangaat, veel beteekent, kan men hieruit afleiden, dat terwijl op Java de streek der mosvegetatie eerst aanvangt op

een hoogte van 2500 M., deze op Borneo reeds op 1000 M. hoogte begint. Dit is het gevolg van de volgende oorzaken.

Door de ligging van Borneo onder den equator ondervindt het middengedeelte weinig den invloed der passaatwinden, die bijv. op Java zoo sterk het onderscheid van den regen- en den drogen moesson doen uitkomen. Vandaar dat er ook wel van December tot Maart meer regen valt als van Mei tot October, maar vooral in het bergland kent men geen bepaald droge tijden, evenals men ook in den regentijd laag water in de rivieren kan aantreffen. Tot het gelijkmatig verdeelen der vochtigheid over het geheele jaar draagt nog sterk de omstandigheid bij, dat het geheele eiland bedekt is met één groot oerbosch, dat zelf groote hoeveelheden water vasthoudt en de diep verweerde gesteenten beschermt, die hetzelfde doen. Daar de jaarlijksche regenval op verschillende punten 3000 tot 5000 m.M. bedraagt, is het klimaat het geheele jaar door zeer vochtig, de hemel altijd meer of minder bedekt met wolken, zoodat een wolkenlooze hemel in de hoogere streken tot de groote zeldzaamheden behoort. Reeds spoedig na zonsondergang vormen zich in de dalen laag hangende wolken, die eerst 's morgens om 7 uur of later optrekken en de bergtoppen dikwijls eerst tegen den avond vrij laten te voorschijn treden. In verband hiermede is aan den Boven-Mahakam op 250 M. hoogte het maximum van de temperatuur in de schaduw 30° C., 's morgens om zes uur was die echter nooit lager dan 20° C. Opmerkelijk is nog, dat sterke winden van langen duur daar niet voorkomen, wel enkele vlagen van korten duur, die in den regel hevige regens voorafgaan.

Het klimaat van Apo Kajan verschilt in de meeste eigenaardigheden zooals vochtigheid en bewolkt zijn van de lucht weinig van dat van den Mahakam, daarentegen is het door de grootere hoogte vrij veel kouder en wat bijzonder opvalt, is de aanhoudend heerschende wind. Vandaar dat, hoewel ik in twee maanden om 6 uur geen lagere temperatuur als 17° C. zag en het slechts eenmaal hagelde, het klimaat toch veel ruwer is. Bewijzend hiervoor zijn de roode wangen, welke vooral vrouwen en kinderen hier vertoonen en het feit, dat de verschillende rijstsoorten in Apo Kajan een maand langer noodig hebben om te rijpen als aan den Mahakam. Toch is de methode van rijstbouw dezelfde en bestaat in het vellen en laten drogen van bosch, het hout daarna te verbranden en de rijst te zaaien in gaten, welke met aangepunte stokken in den met asch bedekten grond worden gestooten.

De geologische formatie is in Apo Kajan dezelfde als aan den Boven-Mahakam, in beide vinden wij een sterk gedenudeerd heuvel-

land, waar overal oude leien aan de oppervlakte komen. Nog slechts hier en daar bedekken jongere formaties, vooral zandsteen, de oudere.

Nemen wij nu nog in aanmerking, dat zoowel de Bahau's aan den Boven-Mahakam als de Kènja's aan den Boven-Kajan eerst in de laatste 30 jaren in zoover met hooger beschaafde volken in aanraking kwamen, dat enkelen hunner mannen handelstochten ondernamen voor het inkoopen van zout en lijnwaden, dan geloof ik recht te hebben te beweren, dat wij hier te doen hebben met twee groepen van stammen, behoorende tot hetzelfde volk, welke groepen sedert meer dan 100 jaren leefden in landen met een verschillend klimaat, niet veel onderling hebben verkeerd, zich niet vermengden, hunne levenswijze van landbouwers niet hebben veranderd en zich zonder invloeden van buiten hebben ontwikkeld.

Welke uitwerking dit verschil in klimaat op de bevolking kan hebben, laat zich hieruit afleiden, dat mijns inziens de zeer geringe dichtheid der bevolking van Borneo afhankelijk is in de eerste plaats van de invloeden van het klimaat en van de infectieziekten, zooals cholera en pokken, die van de kust worden ingevoerd, veel minder dan van de gewoonten der bevolking. Daar zoowel Boven-Kajan als Boven-Makaham zoo moeilijk te bereiken zijn, dat slechts zeer zelden deze infectieziekten tot daar zich uitbreiden, zoo hebben wij, om na te gaan, wat die veranderde levensvoorwaarden voor de Bahau's beteekenden, ons slechts bezig te houden met die factoren, welke men wel eens samenvat onder den naam van klimaatsinvloeden.

Wat men onder klimaatsinvloeden in de berglanden van Borneo moet verstaan, bleek mij het eerst in het sultanaat van Sambas aan de Westkust van het eiland, waar mij het onderscheid in de verspreiding van malaria onder de bevolking der moerassige kuststreken en onder die der bergstreken opviel. Om dit onderscheid nader te leeren kennen, stelde ik een onderzoek in naar de sporen van malaria-infectie bij ongeveer 3000 kinderen, zoowel in de moerassige alluviale vlakte als in de bergstreken, welke kinderen mij niet werden aangeboden voor dit onderzoek, maar voor het nagaan van de uitkomsten der vaccinatie onder de Maleische en Dajaksche bevolking.

Onder de bevolking der alluviale vlakten vond ik onder 2103 kinderen slechts 6 met een chronische harde milttumor of 2.8 per 1000.

Onder 420 kinderen van het heuvelland kwam deze voor bij 403 kinderen of wel 959.5 per duizend.

De overige 396 kinderen waren afkomstig uit streken, die in hunne formatie den overgang vormden tusschen de alluviale vlakten en het heuvelland. Janus. Deuxième Année 1898.

Uit dit onderzoek bleek, dat in de moerassige alluviale vlakten, welke geheel uit overblijfsels van planten en dierenwereld bestaan, malaria bijna niet voorkomt in tegenstelling met de heuvelstreken, waar ongeveer alle kinderen aan chronische malaria-infectie lijden. Tevens zag ik toen, hoe spoedig na de geboorte reeds de chronische verharde en vergroote milt optreedt, daar het lang duurde, voor ik een Dajaksch kind van drie weken oud vond, dat geen voelbare milt bezat.

In cijfers is de morbiliteit en de mortaliteit, veroorzaakt door de malaria-infectie onder de bewoners van het heuvelland, niet weer te geven. Slechts vond ik het sterftecijfer in Sambas over 6 normale jaren, dat wil zeggen zonder cholera of pokken, voor Dajaks 37 per 1000, voor Maleiers 28 per duizend, wat echter den invloed der malaria nog niet weergeeft, omdat ook Maleiers in de heuvels wonen en onder dezen, die vooral in de lage vlakten gevestigd zijn, ziekten der spijsverteeringsorganen veel sterker heerschen als in de heuvels.

Om verder nog den invloed der malaria-infectie op de existentie der bewoners van hooge streken nader te waardeeren, moeten wij een oogenblik stilstaan bij een verschijnsel, dat door den hoogleeraar Koch in Nieuw-Guinee vooral zou zijn opgemerkt, namelijk, dat de inlanders, die het malaria-proces zelfstandig doormaken zonder andere hulp als die hunner constitutie, immuun worden tegen malaria. Talrijk zijn de tegenspraken, die door geneesheeren, welke in Nieuw-Guinee practizeerden, tegen deze uitspraak werden ingebracht. Zij allen wezen er op, hoezeer ook volwassen Papoea's aan malaria leden.

Te oordeelen naar mijne bevindingen bij de Dajaks, ligt de waarheid in het midden. Ook mij is opgevallen, dat men onder volwassen Dajaks veel minder harde, voelbare milten als uiting der malaria-infectie aantreft als bij kinderen beneden 10 jaar, hetgeen zeker wijst op een minder sterken invloed dezer infectie. Verder is er een groot onderscheid in de werking van chinine op Dajaks en op Europeanen, die niet immuun zijn. Hoewel ook andere factoren als immuniteit hierbij in het spel komen, is het toch opmerkelijk, dat ik onder de Dajaks met hoogstens 1 gram sulfas chinini per dag veel grooter effect bereikte als met 2 à 3 gr. murias chinini bij door malaria aangetaste Europeesche soldaten op Lombok.

Onder de eersten was het mogelijk naast de acute ook sedert 4 tot 6 maanden bestaande, niet behandelde gevallen van malaria te genezen met de toediening van 1 gram sulphas chinini per dag en per dosis gedurende 8 dagen, terwijl in de eerste vier maanden na den oorlog op Lombok van een gemengd garnizoen van 1500 man zeker meer dan 500 Europeanen moesten worden geëvacueerd, verreweg het meest

malarialijders, die ik zelf met 2 à 3 gram per dag en per dosis behandeld had en die weinig kans hadden, op Lombok zelf te genezen.

Onder de minstens 2000 malaria-patiënten onder de Dajaks, die ik vooral in Centraal-Borneo behandelde en waarvan ik bijna geen enkele verloor, merkte ik nog een welsprekend verschil op in de reactie van het lichaam tegenover de malaria-infectie met die der Europeanen. Terwijl van dezen onder ongunstige omstandigheden velen onder foudroyante verschijnselen te gronde gaan, soms zoo snel, dat chinine niets meer kan helpen, kwamen onder de Dajaks dergelijke acute gevallen met sterke icterus, bewusteloosheid en collaps in het geheel niet voor. Wel zag ik vele vergevorderde ziektegevallen na langdurig ziek zijn.

Dat dit verschil niet toe te schrijven is aan een mindere sterkte der infectie op Borneo, had ik gelegenheid bij mijne Europeesche en inlandsche reisgenooten op te merken, van welken de meesten aan zware malaria hebben geleden; bij hen moest ik weer 2 à 3 gram murias chinini per dag aanwenden en bij één sterke onderhuidsche injecties van 3.25 gr. chinine binnen 36 uren.

Uit dit alles blijkt, dat wij mogen aannemen, dat zich bij de Dajaks gedurende hun leven een partiëele immuniteit ontwikkelt, zoo zij gedurende hun jeugd aan de herhaalde malaria-aanvallen weerstand bieden. Toch wekken ook dan nog de constitutie verzwakkende momenten malaria-aanvallen op, zoodat ziekten der ademhalings- en spijsverteeringsorganen, verwondingen, infectieziekten en niet het minst alles, wat onder konvatten wordt verstaan, met malaria gecompliceerd worden.

Daar de heuvelstreken aan den Boven-Mahakam behooren tot die, waar malaria sterk heerscht, zoo is het duidelijk, dat de Bahaubevolking aldaar onder haar zwaar lijdt en dat onder hen het individu de verzwakkende werking ondervindt van zijn vroegste jeugd af tot aan zijn dood toe.

Sedert jaren er aan gewend, bij hen malaria-gevallen in mijn praktijk de groote meerderheid te zien vormen, viel mij een verandering hierin bij mijn aankomst onder de Kenja-bevolking van Apo Kajan zeer op. Ik moet er bij vertellen, dat mijn roep als geneesheer mij ook onder hen dadelijk bij mijn aankomst een grooten toeloop van patienten bezorgde, hoewel alleen enkelen vroeger ooit een Europeaan aan de kust hadden gezien.

Het eerst viel het mij op, hoeveel hydropische oude menschen mijn hulp inriepen, wat mij in lagere streken bijna nooit was voorgekomen, terwijl malaria-gevallen zeer op den achtergrond traden en

zich gedurende mijn verblijf bepaalden tot enkele acute gevallen. Het bleek mij toen, dat het veelvuldig heerschen van bronchitiden met emphyseem en hartgebreken vooral de verandering in het ziektebeeld der bevolking veroorzaakte, welke bronchitiden werden veroorzaakt door het ruwe klimaat en onderhouden door het rooken van slecht bereide tabak, waarmede zeer jonge kinderen reeds beginnen en dat men beschouwt als een geneesmiddel tegen hoesten.

Hoewel er met het intreden van ruw koud weer met heftige regenvlagen meer acute malariagevallen voorkwamen, was er van eene chronische infectie der geheele bevolking, zich uitende in eene vergroote, harde milt, bij de kinderen in het geheel geen kwestie. Dit komt trouwens overeen met het bekende feit, dat in een ruwer, kouder klimaat in 't algemeen de malaria-infectie in hevigheid afneemt.

Daar bronchitiden en hare gevolgen eerst op lateren leeftijd hun verzwakkenden invloed op het gestel doen gevoelen en hierin met sterke malaria-infectie niet te vergelijken zijn, geloof ik in het verschil in optreden van malaria als gevolg van het verschil in hoogte van het land der Bahau's en dat der Kĕnja's, de hoofdfactor gevonden te hebben van het tegenwoordig onderscheid dezer twee stamgroepen, wat betreft hun constitutie en hun karakter.

Hiermede geloof ik ook in verband te moeten brengen het in minder hevigen vorm voorkomen van syphilis onder de Kĕnja's als onder de Bahau's. Onder enkele Bahau'stammen was deze zoo algemeen, dat ik het feit, dat onder hen alleen tertiaire vormen optraden, meende te kunnen verklaren door uitsluitend hereditaire verbreiding aan te nemen. Onder de Kĕnja's evenwel kwam syphilis ook alleen in die vormen voor, maar de gevallen stonden zoo op zich zelf, dat er van herediteit hier geen sprake kon zijn. De door mij waargenomen gevallen schenen op den algemeenen toestand der Kĕnja's veel minder schadelijken invloed te hebben, als onder de Bahau's. Dat deze endemische vorm van syphilis onder de Kĕnja's zooveel minder en in minder ernstige verschijnselen optreedt als onder de Bahau's, kan men zeker voor een groot deel aan hun sterkere constitutie toeschrijven.

Neemt men in aanmerking, dat onder al deze stammen ieder huisgezin tot dat der hoofden toe, voor het verkrijgen van dagelijksche voeding en onderhoud is aangewezen op den aanhoudenden arbeid van al zijne leden, hetgeen in hooger ontwikkelde maatschappijen niet het geval is, dan gevoelt men, welk een grooten invloed op den welvaart van den stam het meer of minder heerschen dezer ziekten hebben moet.

Een welsprekend bewijs, hoezeer Apo Kajan, dat even groot is als

de Boven-Mahakam meer voorwaarden voor het gedijen der bevolking aanbiedt als de lager gelegen rivierdalen, levert het verschijnsel, dat sedert eeuwen talrijke stammen uit dit land wegtrokken naar alle hemelstreken en de bevolking er tegenwoordig nog veel dichter is, als elders in Dajaksche streken.

In plaats van 300 tot 800 inwoners zooals aan den Boven-Mahakam tellen de dorpen aldaar 1500—2500 inwoners, terwijl ze zeker niet verder van elkaar gelegen zijn. Ook maakt de volksmenigte onder de Kĕnja's, door haar krachtiger ontwikkeling en het minder voorkomen van misvormende ziekten onder de weinig gekleede gestalten, een beteren indruk, wat door het afwezigzijn der elders zoo talrijke cachectische personen niet weinig in de hand wordt gewerkt.

Nog sterker als op hunne physische persoonlijkheid komt het onderscheid tusschen de Bahaus' en de Kĕnja's uit op psychisch gebied. De verzwakkende momenten, die in zooveel sterker mate aan den Mahakam op hen inwerkten, schijnen vooral op de psyche der Bahau's de sterkste degeneratie tengevolge gehad te hebben.

Reeds hun geschiedenis wijst daarop, omdat zij in het begin der 19e eeuw zich, niet alleen door sneltochten, maar ook door het ondernemen van groote krijgstochten tot ver in het stroomgebied van den Kapoewas, Barito en den Mahakam bekend maakten, in welke streken geen enkele stam tegen hen bestand bleek; tegewoordig komen sneltochten weinig meer voor, van grootere krijgstochten is geen sprake en bij onderlingen strijd is de verwonding of dood van één man in staat, zijn stam op de vlucht te drijven.

Voor den Europeeschen vreemdeling, wiens grootste moeilijkheden in zijn verkeer met de Bahau's ontstonden door den voortdurenden strijd met hun kleinzieligheid, angst en wantrouwen, ook na langdurigen omgang, en die in zijne bewegingen aanhoudend werd belemmerd door de eigenaardige godsdienstige en andere overtuigingen dezer omgeving, is een sterke verandering hierin bij de Kĕnja's natuurlijk zeer opvallend.

Reeds bij mijn aankomst in Apo Kajan viel het mij op, dat de mannen, die mij ten getale van 150 onder hun voornaamste hoofd te hulp waren gekomen, om booten te brengen en wegen te verbeteren, in hun optreden veel vrijer en luidruchtiger waren als mijn geleide van Bahau's, dat de hoofden veel energieker hun bevelen gaven en dat zij ook beter werden gehoorzaamd. Gedurende mijn verblijf in hunne dorpen werd deze indruk door de vrijmoedigheid van vrouwen en kinderen zeer versterkt. Merkwaardig verschillend gedroegen zich de jonge Kĕnja's wanneer ik naar mijne gewoonte kleine geschenken als kralen, vingerringetjes, naalden en stukjes doek onder hen ver-

deelde. Bij de Bahau's kon ik rustig op mijn stoel blijven zitten en kwam er al eens een handje wat vlug naar het sterk begeerde voorwerp, toch wachtten alle kleinen geduldig hun beurt af en werden nooit luidruchtig. Geheel anders onder de Kĕnja's; kwam het daar tot een uitdeeling, dan moest ik beginnen met goed op mijn beenen te gaan staan, want jongens en meisjes drongen luid juichende met uitgestoken handen op mij aan, ieder was bang te laat te zullen zijn en zij plukhaarden onder elkaar, om wat dichter bij te kunnen komen. Al spoedig bleek, dat zij ook minder gevoelig waren voor de kwade geuren hunner medemenschen als de Bahau's, bij wie men ongestraft uren onder vele personen zitten kan, maar die dan ook liever een grooten omweg maken als langs een cadaver te gaan en door gebaren en spuwen hevig reageeren op onaangenamen reuk.

Opmerkelijk is de grootere volharding der Kĕnja's bij den arbeid, hetgeen mij vooral opviel bij het doen van verre tochten in roeibooten in de voor hen ongewone hitte op den Mahakam. Hoewel zij door de betere wegen en de kleine riviertjes van hun hoog gelegen land meer aan loopen dan aan roeien gewend zijn als de Bahau's, roeiden zij dagen lang toch veel beter door en kwamen altijd veel eerder aan als dezen.

Deze enkele voorbeelden wijzen reeds op een grootere levendigheid, mindere gevoeligheid en minder spoedig vermoeidzijn van hun zenuwstelsel; daarnaast staan ook hunne geestelijke capaciteiten bepaald hooger.

Gewoon om bij het vertellen van de merkwaardigheden onzer maatschappij onder de Bahau's te stooten op absolute onmacht, zich deze voor te stellen, wat ongeloof ten gevolge had en aanleiding gaf, om dikwijls veel later eerst te pogen, mij op een onwaarheid te betrappen, bemerkte ik onder de Kĕnja's spoedig aan hun vragen, dat zij ten minste poogden, zich spoorwegen en dergelijken voor te stellen en andere dingen ook werkelijk begrepen. Vooral de uitleg van de beweging van de zon, de aarde en de sterren met het ontstaan van dag en nacht levert hier een goed kriterium evenals die van een zon- en een maaneclips. Natuurlijk geloofden ook de Kĕnja's niet dadelijk dat de aarde rond is en zich beweegt, evenmin dat het niet een gedrocht is, dat zon en maan bij een eclips opeet, maar zij begrepen ten minste mijn uitleg.

Praktisch zeer voelbaar voor ons, was de meerdere belangstelling in en de uitgebreidere kennis van hunne omgeving onder de Kĕnja's.

Gedurende onze topographische opname van den Mahakam en bij het informeeren naar namen van de voornaamste bergen en rivieren stuitten wij onder de Bahau's op zulk een sterke onkunde, dat wij

lang overtuigd waren van hun onwil, om ons die mede te deelen. Het bleek echter later, dat er van onwil geen sprake was, maar slechts enkelen onder hen wat meer namen van riviertjes en bergen buiten hunne eigen omgeving wisten, terwijl bijv. hooge bergen, die wel op eenigen afstand in het gebied van een anderen stam lagen, maar toch het landschap beheerschten, bij hen geen naam droegen en men zich, om dezen te weten te komen, bij meer nabij den berg levende stammen moest vervoegen. Om zich met hunne hulp van een bergtop af te oriënteeren, daarvan was ook in 't geheel geen sprake.

Bijzonder viel het mij daarom op, dat toen ik bij de Kĕnja's, om een overzicht over hun land te krijgen, een bergtop beklom in gezelschap van Boei Djalong, den vorst van het land, deze ons toen tot aan den gezichtseinder alle bergen met hunne namen vertoonde, ook in het Mahakamgebied, waar wij die controleeren konden; hij gaf de wegen aan, die naar verschillende aangrenzende landen voerden, evengoed als een Europeaan dat gedaan zou hebben.

Niet alleen ons, maar ook de Bahau's, die mij vergezelden, verbaasden de Kĕnja's met hunne kennis der geschiedenis van lang vervlogen tijden. Zooals bekend is van veel volken zonder schrift en op lageren trap van ontwikkeling staande, gaan onder hen de herinneringen aan vroegere gebeurtenissen spoedig verloren en zoo wisten de Bahau's ook weinig nauwkeurigs meer van hunne voorouders. Zonderling was het daarom Kwing Irang te moede, toen hij van de Kĕnja's de overleveringen zijner vroege voorouders hoorde uit den tijd van hun verblijf in Apo Kajan.

Met deze grootere ontwikkeling hunner psyche houden gelijken tred de verschijnselen, die wijzen op hun krachtiger persoonlijkheid tegenover hunne omgeving. Zij zijn moediger, wat zich op merkwaardige manier uit in hunne wijze van oorlogvoeren. Berucht zijn de stammen van Borneo wegens hun koppesnellen, een wraaknemen en strijden, dat met zijn leggen van hinderlagen en het plotseling overvallen met overmacht van slechts enkele individuën terecht meer als listig en laf dan als moedig wordt aangezien. Een openlijke strijd komt onder de Bahau's dan ook zeer zelden voor en staan twee stammen tegenover elkaar, dan is, zooals reeds vermeld, de dood of de verwonding van één persoon voldoende, om zijn partij te doen vluchten. Anders echter onder de Kĕnja's, die onder elkaar strijden in benden man tegen man, waarbij hoofdzakelijk het zwaard gebruikt wordt en velen vallen, voor de slag beslist is. Hoewel het snellen ook onder hen voorkomt, zoo treedt het toch meer op den achtergrond en pleit meer voor persoonlijken moed. Zoo sloeg een paar jaar geleden bij een bezoek aan den Mahakam een jong Kĕnja'hoofd,

terwijl hij een wapendans uitvoerde, plotseling aan een der vele toeschouwers het hoofd af en nam het vluchtende mede. Verraderlijk is dit zeker, maar er behoort toch moed toe, om dit te doen in een groote galerij met een menigte menschen.

Woont men onder de Bahau's, dan is het ergerlijk om te zien, hoe zij zich laten mishandelen door de Maleiers, die met behulp van bedrog, diefstal, grafschenden enz. ten hunnen koste leven. Slechts zelden nemen zij wraak op deze ongenoode gasten, die als boschproductenzoekers, of omdat zij voor misdaad de kuststreken moesten ontvluchten, onder hen verkeeren.

De Kĕnja'stammen zijn minder lankmoedig: twee benden Maleiers, die ten getale van 5 uit de Mahakam en 8 uit Sĕrawak op dergelijke wijze onder hen trachtten te leven, werden daarom allen vermoord.

Zoodra men met de Kĕnja's te doen heeft, doet deze flinke persoonlijkheid aangenaam aan. Onder de Bahau's ontstond in jaren niet die vrijmoedigheid in het onderling verkeer met ons Europeanen, welke onder de Kĕnja's in even zoovele maanden tot stand kwam. Slechts toevallig en langs omwegen kon ik onder de Bahau's te weten komen, wat zij over een plan dachten en welke hunne voornemens waren. Onder vier oogen gelukte het nog eens een enkele keer, om een der hunnen tot eene vrije uiting zijner gedachten te bewegen, omdat hij dan zijne stamgenooten niet behoefde te vreezen, maar angst en wantrouwen legden zij nooit geheel af.

Onder de Kĕnja's was al spoedig in ons onderling verkeer van wantrouwen weinig sprake meer en nooit zal ik den indruk vergeten, dien op ons Europeanen, gewoon aan het dralend, onoprechte optreden der Bahau's ook bij het behandelen van gewichtige aangelegenheden, hunne politieke vergaderingen maakten, waar onder hoogsteigenaardig ceremoniëel alle aanwezige hoofden vrij hun gevoelen te kennen gaven over onderwerpen, als het samengaan met den radja van Sĕrawak of met de Nederlandsch-Indische regeering en waar het voor en tegen geheel openlijk behandeld werd.

Doen de Kĕnja's zich door deze eigenschappen in hun optreden voor als luidruchtiger, ruwer, moediger en minder fijngevoelig als de Bahau's, merkwaardig is het, den invloed na te gaan, dien dit op hunne maatschappij gehad heeft. Onder de Bahau's aan den Mahakam een geheel onsamenhangend aantal stammen, in welke ieder individu zich van het andere onafhankelijk rekent en vrij, om zijn eigenbelang als het hoogste te beschouwen, waardoor de hoofden machteloos zijn, op hunne stamgenooten invloed voor algemeene belangen en ondernemingen uit te oefenen. Overal heerscht de grootste vrees voor onberekenbare onverhoedsche overvallen van verre en van dichtbij

en terwijl de mannen over dag zich altijd goed gewapend naar hunne rijstvelden begeven, durven zij zich 's avonds onder hunne woningen niet zonder ontbloot zwaard te bewegen. Dat vrouwen en kinderen nog angstiger zijn, behoeft geen betoog.

Onder de Kĕnja's daarentegen een wel wat los, maar toch samenhangend geheel van alle stammen onder de erkende opperheerschappij van den stam der Oemo Tow en zijn hoofd Boei Djalong en daarbij een veiligheid in het land, dat de bevolking alleen met een lichte speer als steun zich naar de velden begeeft en vrouwen mij van vele uren afstands door het oerbosch of in booten ongewapend en onvergezeld van nabij gelegen nederzettingen durfden komen bezoeken.

In deze meer geordende maatschappij kwamen de hoogere moreele karaktereigenschappen der Kĕnja's bovendien goed uit. Ondervond men onder de Bahau's het gemis aan gevoel voor de belangen van het algemeen op treurige wijze, onder genen was dit anders. Gevoel van verantwoordelijkheid en belangeloosheid traden onder de Kĕnja'hoofden naast meer zedelijken moed en invloed op hunne stamgenooten op den voorgrond. Bij het behandelen van loonkwesties, waarbij de betaling geschiedde in goederen naar keuze van den belanghebbende, trokken de Bahau'hoofden zich altijd terug uit vrees voor geschil met hun stamgenooten. Onder de Kĕnja's rekenden de hoofden uit, hoeveel ieder der hunnen toekwam, namen dat mede naar huis en verdeelden het daar.

Toen op de politieke vergaderingen besloten was, dat vertegenwoordigers van vele stammen met mij mede zouden teruggaan naar den Mahakam, maakten zich honderden Kĕnja's daarvoor gereed. Hun slechte voorteekens voor de reis deden er echter meer dan 400 terugkeeren en hoewel de voornaamste hoofden dit ook zouden hebben moeten doen, zonden zij slechts hun stamgenooten terug en gingen zelf toch mede wegens het belang, om de onderhandelingen verder te voeren.

Onder de Bahau's zou geen hoofd licht de belangen van het algemeen zijn gaan voorstaan en tegen ongunstige voorteekens in zeker niet.

Ook het gedrag hunner ondergeschikten onderling was op reis geheel anders als onder Bahau's. Tachtig Kĕnja's slaagden erin al hunne gunstige voorteekens in vogelvlucht, het schreeuwen van reeën en het verschijnen van bepaalde slangen te vinden en voeren mede. Hoewel uit verschillende dorpen, vormden zij één gezelschap, dat de voedingsmiddelen gemeenschappelijk verbruikte en toen er onder mijne Bahau's en ons zelf gebrek kwam, deelden wij allen uit hun voorraad, die toen spoedig uitgeput geraakte. Zij stelden echter vol ver-

trouwen in mijne verzekering, hen aan den Mahakam weer nieuwen leeftocht te zullen koopen.

De verschillende groepjes in een Bahau'geleide deelen nooit vrijwillig hun rijst en toen ik met mijne Maleiers op de heenreis groot rijstgebrek had, was er van hen alleen tegen zeer hooge prijzen wat te krijgen.

Ten slotte ontzag een jonge man zich niet, driemaal dien hoogen prijs te vragen voor zijn rijst, hoewel ik hem eens als geneesheer het leven gered had, gelijk ik hen trouwens allen zonder vergoeding behandeld had.

Ondanks de zeer groote voordeelen, die de Bahau's van ons verblijf genoten, ondervond ik onder hen teekenen van dankbaarheid als zoodanig nooit, alleen schonken zij mij een grooter vertrouwen dan aan andere vreemden ; toen ik daarentegen bij een Kĕnja'stam na een zesdaagsch verblijf wegging, kwam de familie van het hoofd mij persoonlijk bedanken voor alles, wat ik hun aan ruilmiddelen, geschenken en medicijnen gegeven had, de eerste uiting van dien aard sedert vele jaren.

Hieruit zien wij, dat ook, wat betreft karaktereigenschappen, die men als hoogere onder Europeanen opvat, de Kĕnja's boven de Bahau's staan.

Een welsprekend bewijs van hun krachtiger persoonlijkheid leveren zij nog door de mate, waarin hunne godsdienstige begrippen invloed uitoefenen op hun bestaan,

Overeenkomstig hun standpunt van landbouwende stammen van vrij lage ontwikkeling, bij wie zich de inwerking van de natuur op hun voornaamste middel van bestaan, de landbouw, en op hun persoon in rampen en ziekte zoo sterk doet gevoelen, beschouwen deze volken hunne omgeving met grooten angst. Hunne denkbeelden over deze omgeving en over de plaats, die zij daarin innemen, welke als hunne godsdienstige overtuiging moeten worden opgevat, zijn dan ook niet van verheven aard.

Zij meenen, dat hun levenslot bestuurd wordt door één hoofdgod, dien zij Tamei Tingei, onzen hoogen vader, noemen en die op aarde reeds alle euveldaden straft met tegenspoeden, rampen, ziekte en dood. Voor het uitvoeren van zijn wil bedient hij zich van een talrijk heir van booze geesten, die de geheele omgevende natuur bevolken.

Alle rampen en ziekte, zelfs de dood op het slagveld of bij eene bevalling, zijn voor deze stammen daarom de uitingen van den toorn van hun hoofdgod tegenover den getroffene, die zich dit op den hals gehaald heeft door het bewust of onbewust overtreden van menschelijke gebruiken en goddelijke wetten.

Door hunne vruchtelooze pogingen, zich tegen gene te beschermen, door het nauwkeurig naleven van deze wetten en gebruiken zochten zij daarin hulp, dat zij de na te leven voorschriften tot in kleinig-

heden verder uitbreidden, zoodat niet alleen voor alle gebeurtenissen van het dagelijksch leven, maar ook voor landbouw, jacht en vischvangst bepaalde voorschriften omtrent de te volgen handelwijze bestaan.

Al deze voorschriften noemen zij pĕmali en zij maken in voorkomende gevallen bepaalde handelingen lali, pantang of taboe.

Moet hen het naleven der pĕmali beschermen tegen het optreden der booze geesten, van een geheele schaar goede geesten genieten zij tevens hulp, indirect door bemiddeling der priesters en priesteressen of wel direct door waarschuwende voorteekens, waarvan bepaalde vogels, slangen en reeën, maar ook eenige gebeurtenissen de overbrengers zijn. Deze voorteekens zijn zeer talrijk en worden vooral onder de Bahau's streng opgevolgd.

Aangezien echter deze pĕmali en voorteekens zijn ontstaan, onafhankelijk van de ware eischen van het bestaan dezer stammen, zoo werken zij daarop aanhoudend storend in. Om een voorbeeld te noemen, regelen zich de Bahau's bij hun rijstbouw weinig naar droogte of regen of naar den toestand van hun veld, maar alle huisgezinnen van een stam moeten zich naar het hoofd voegen, dat de noodige godsdienstige ceremoniën voor de bepaalde werkzaamheden laat verrichten. Heeft dit het zaaien doen inleiden, dan mag niemand meer dood hout op zijn veld verbranden, wiedt hij, dan moeten allen met zaaien ophouden enz.

Evenzoo beginnen zij alle belangrijke ondernemingen, zooals reizen, het bouwen van een huis en dergelijken niet volgens de eischen van het oogenblik, maar al naarmate een vogel links of rechts opvliegt en een ree al of niet wordt gehoord.

Het kan moeilijk anders, of krachtiger stammen laten zich terwille van dit geloof minder gedwee de knellende banden van deze pĕmali en voorteekens op hun bestaan welgevallen, als meer angstige naturen.

Dit nu had ik gelegenheid op te merken als merkwaardig onderscheid tusschen Bahau's en Kĕnja's. Wel hebben beiden denzelfden godsdienst en zijn hunne pĕmali en voorteekens in den grond dezelfde, maar de pĕmali zijn onder de Bahau's meer ontwikkeld en dalen meer in kleinigheden af als onder de Kĕnja's. Onder de eersten zijn alle volwassenen in den stam gehouden, de pèmali streng na te leven, onder de Kĕnja's is dit meer aan de priesters opgedragen, zoodat de massa der bevolking zich vrijer bewegen kan.

Onder de Bahau's eet bijv. niemand hertevleesch, onder de Kĕnja's gebruiken dit alleen de priesters niet.

De zooeven genoemde beperkende en zeer nadeelige voorschriften bij den rijstbouw hebben de Kĕnja's niet op die wijze ingevoerd. Wel laat ook bij hen het hoofd de noodige ceremoniën verrichten,

maar toch is iedereen vrij, later nog aan zijn veld te verrichten, wat noodig blijkt, hetgeen van zeer groot belang voor het slagen van den oogst moet wezen.

Aan de bestaande pĕmali's en voorteekens houden de Bahau's veel angstvalliger vast als de Kĕnja's. Niettegenstaande een jaren lang samenwonen met hen, gevoelde ik mij onder de Bahau's verplicht, mij even streng aan hunne opvattingen te houden als zij zelf. Slechts bij hooge noodzakelijkheid durfde ik in hun verbodstijd op reis gaan, of een patient ontvangen en was dus even als zij van de buitenwereld afgesloten. Hun eigen dorpsgenooten lieten zij eens bij terugkomst van een tocht van acht maanden in het bosch verblijven en hongeren liever dan hun lali van het dorp te schenden door hen binnen te te laten of door hun voedsel te brengen.

Toen ik met mijne tochtgenooten onder de Kĕnja's aankwam, verkeerde het voornaamste hoofd met zijn huis ook in den toestand van lali, maar om ons toch te kunnen ontvangen, liet hij vlug voor de priesterlijke familie in zijn huis, die de hoofdraagster van de pĕmali was, een nieuw huis bouwen op een andere plaats. Hierdoor werd het geoorloofd, dat hij ons in zijn huis ontving.

Later voeren wij naar een ander dorp, waar ook het huis van het voornaamste hoofd lali was. Voor onze ontvangst deelde hij de lange woning in tweeën door een hek aan te brengen, zoodat wij vreemden niet in dat deel konden komen. In het andere ontving het hoofd ons wel.

De Kĕnja's gaan met evenveel ernst als de Bahau's de voorteekens na voor iedere onderneming, maar zoodra die in ernstig conflict komen met de eischen van het oogenblik, durven zij in veel sterker mate toch hun gang gaan.

Gelijk reeds vermeld, durfden de Kĕnja's hoofden mij naar den Mahakam te vergezellen ondanks de slechte voorteekens hunner vogels.

Zoodra een ernstig gevaar dreigt, bijv. als men denkt, dat er een vijand in de nabijheid verscholen ligt, dan slaat de Kĕnja geen acht op voorteekens.

Onder de Bahau's zien wij dus het strenger naleven van een meer ontwikkeld systeem van godsdienstige gebruiken gelijken tred houden met een achteruitgang in vele hunner physieke en psychische eigenschappen. In deze staat de Bahau nu achter bij den Kĕnja, hetgeen oorspronkelijk niet het geval moet geweest zijn, maar is toe te schrijven aan de verandering van woonplaats der Bahau's voor honderd en meer jaren geleden, omdat zij daardoor werden blootgesteld aan de sterker werkende schadelijke invloeden van hunne nieuwe omgeving, waaronder een sterker heerschen van malaria de voornaamste is.

Plantenkunde. — De Heer MOLL biedt namens den Heer J. C. SCHOUTE diens dissertatie aan, getiteld: *„Die Stelär-Theorie"* en deelt daaromtrent het volgende mede.

Volgens de opvatting door VAN TIEGHEM daaromtrent gegeven, moet men de weefsels van wortel en stengel der vaatplanten in drie groepen of weefselsystemen verdeelen, namelijk epidermis, schors en centraalcilinder. De beschouwing dat de epidermis een afzonderlijk weefsel vormt, is zoo natuurlijk dat zij reeds lang vóór VAN TIEGHEM het burgerrecht verkreeg en algemeen wordt aangenomen.

Anders is het gesteld met de opvatting dat het middelste gedeelte van stengel en wortel wordt ingenomen door een weefselkolom, den centraalcilinder (of stele), die uit zeer verschillende elementen kan bestaan, maar toch als een samenhangend geheel moet worden beschouwd, een zekere tegenstelling ten opzichte van de schors vormende. Deze beschouwing die met den naam van Stelair-theorie kan worden bestempeld, wordt door velen aangenomen, door anderen verworpen. Zij is voor het onderwijs en voor het vervaardigen van beschrijvingen der inwendige structuur van het hoogste belang, en heeft daardoor zonder twijfel een zóó groote practische beteekenis dat zij om die reden alleen reeds in hooge mate de aandacht verdient. Niet zoo gunstig is het gesteld met de wetenschappelijke grondslagen dezer theorie, en daaraan is het voorzeker toe te schrijven dat velen haar niet aannemen willen. Natuurlijk komt het daarbij vooral aan op de vraag of de scheiding van schors en centraalcilinder in den stamboom der planten reeds vroeg is opgetreden. Met zekerheid is dit bij den tegenwoordigen stand onzer kennis misschien niet te bewijzen, maar om deze vraag voorloopig bevestigend te kunnen beantwoorden moeten zeer zeker twee eischen gesteld worden: ten eerste moet de centraalcilinder zoo niet in alle dan toch in de groote meerderheid van stengels en wortels zijn aan te toonen, ten tweede moet hij bij de ontwikkeling dezer organen zich reeds vroegtijdig vertoonen.

Wat nu den wortel betreft is aan deze eischen ruimschoots voldaan, en dit geeft aan VAN TIEGHEM's beschouwing een hechten steun. Maar voor den stengel is dit niet in die mate het geval, gedeeltelijk misschien in verband met de complicaties die de vorming der bladen reeds vroeg doet ontstaan, gedeeltelijk ook in verband met splijtingen die de centraalcilinder in deze organen bij vele planten ondergaat. Wat het laatste punt aangaat is door VAN TIEGHEM zelven, en in den laatsten tijd door een aantal Amerikaansche en Engelsche onderzoekers: GWYNNE-VAUGHAN, JEFFREY, BOODLE, FAULL, WORSDELL, BRETLAND FARMER & HILL, Mej. FARD, TANSLEY & LULHAM, BREBNER, veel licht

verspreid. In al die gevallen waarin stengels een aantal los van elkaar loopende strengen vertoonen, die door sommigen als deelen van een centraalcilinder (schizostelie), door anderen als vaatbundels worden beschouwd, is in de eerste internodiën der plant, in hypo- en epicotyl lid, en in de onmiddellijk daarop volgende leden, een enkele centraalcilinder, de monostele structuur, regel.

Maar in de meeste gevallen is van schizostelie geen sprake en moet men dus volgens VAN TIEGHEM monostelie verwachten. Nu is het echter een feit dat, terwijl in elken wortel het meest oppervlakkig, microscopisch onderzoek het bestaan van een centraalcilinder gemakkelijk bewijst, zulks bij vele stengels in geenen deele het geval is. Wèl is dikwijls de binnenste schorslaag (endodermis) gekenmerkt door kurklijsten, en geeft zoodoende evenals de kernscheede des wortels de grens van den centraalcilinder aan, of ook door zetmeelkorrels, zoodat een duidelijke zetmeelscheede ontstaat; maar in tal van andere gevallen is het, ook bij een opzettelijk onderzoek, zooals dat door H. FISCHER ingesteld is, niet mogelijk geweest een goed begrensden centraalcilinder aan te toonen. FISCHER vond bij 100 onderzochte planten slechts in 32 gevallen een duidelijke endodermis.

De Heer SCHOUTE heeft nu aangetoond dat dit bezwaar tegen de Stelair-theorie in werkelijkheid niet bestaat. Hij zocht uit de literatuur tal van gevallen bijeen, waarin een duidelijke endodermis in den eenen of anderen vorm was waargenomen. Ook bestudeerde hij zelf een groot aantal stengels van verschillende planten, en hierbij bleek de noodzakelijkheid om deze organen in verschillende en vooral jeugdige stadiën hunner ontwikkeling te onderzoeken, hetgeen FISCHER niet gedaan had. Het gevolg van deze methode van werken was dat op ongeveer 400 dicotyle planten slechts bij 7 geen duidelijke endodermis werd aangetroffen, en onder deze 7 waren er nog 4 die toch een scherpe begrenzing van den centraalcilinder vertoonden. Ook de groote meerderheid der Monocotylen bezit een endodermis. Bij de Gymnospermen is deze niet voorhanden, maar hier is, evenals bij de meeste der boven aangeduide uitzonderingen, toch een duidelijke grens tusschen centraalcilinder en schors dikwijls waar te nemen. Dit resultaat is dus voor de Stelair-theorie zeer gunstig en draagt tot hare wetenschappelijke bevestiging bij.

Maar nog op andere wijze heeft de Heer SCHOUTE getracht de Stelair-theorie te beproeven, eene beproeving die wel is waar tot een negatieve uitkomst heeft geleid, maar ons in staat stelt gewichtige gevolgtrekkingen te maken omtrent de waarde van de welbekende Theorie der histogenen van HANSTEIN.

VAN TIEGHEM heeft bij de uitwerking zijner beschouwingen, welbe-

wust, zooveel mogelijk nagelaten gebruik te maken van de ontwikkelingsgeschiedenis, en zooals nu gebleken is, terecht. Toch lag het zeer voor de hand te meenen dat er een verband kon bestaan tusschen den bouw van den volwassen stengel en wortel en dien van dezelfde deelen in juist aangelegden toestand, in embryo of vegetatiepunt. Want HANSTEIN had een leer gegrondvest omtrent den bouw dier meristemen, die zeer veel op van TIEGHEM's beschouwing geleek, en had daarvoor tal van aanhangers gewonnen. Hij meende, voornamelijk op grond van de rangschikking der nog gelijkwaardige cellen, in die meristemen reeds drie weefsels te kunnen onderscheiden, dermatogeen, peribleem en pleroom genoemd. Het laatste was een kolom van cellen in het middengedeelte van stengel en wortel. Nu lag het zeer voor de hand te denken aan eene identiteit van dermatogeen en epidermis, peribleem en schors, pleroom en centraalcilinder, in dien zin dat telkens de laatstgenoemden zich uit de eerstgenoemden zouden ontwikkelen. Ware het mogelijk zulk een overeenstemming aan te toonen dan zou dit zoowel voor de Stelairtheorie als voor de Theorie der histogenen van groot, hoewel niet voor beide van gelijk belang zijn. Is de centraalcilinder reeds in het meristeem als zelfstandig geheel aanwezig, dan wijst dit er op dat de differentieering van dit weefsel van zeer ouden datum is, en is een steun te meer voor de Stelair-theorie gewonnen. Maar, gelijk ik boven aantoonde, zij is genoegzaam gegrondvest op andere wijze, en kan dien steun wel missen.

Anders is het gesteld met de HANSTEIN'sche Theorie der histogenen. Ieder die de literatuur onpartijdig bestudeert zal moeten erkennen dat deze leer op zeer zwakke grondslagen rust, misschien niet wat het dermatogeen maar zeer zeker wat het pleroom aangaat. Weliswaar zijn er eenige wortels en zeer enkele stengels in wier dunne vegetatiekegels de cellen merkwaardig regelmatig gerangschikt zijn, zoodat een centrale cellenkegel zich als pleroom onderscheiden laat. Maar bij vele wortels en bijna alle stengels is er van een zoodanige, tot in het vegetatiepunt te vervolgen rangschikking geen sprake. Men moet er zich inderdaad over verwonderen dat deze HANSTEIN'sche theorie in hare algemeenheid zoovele warme aanhangers heeft gevonden, en voor een deel is dit zeker wel te danken aan de door velen uitgesproken, door anderen stilzwijgend gedeelde overtuiging dat pleroom en centraalcilinder één zijn.

Toch was dit nooit nauwkeurig onderzocht tot het thans door den Heer SCHOUTE ondernomen werd. Maar het is duidelijk dat een positief resultaat voor deze theorie van het hoogste belang zou zijn. Want histogenen aan te nemen, zonder volwassen weefsels die er mede overeenkomen, heeft toch geen zin. Bovendien mocht men bij een positief resultaat verwachten dat het mogelijk zou zijn, de grens

des centraalcilinders naar boven toe vervolgende, een ontwijfelbaar pleroom aan te toonen, ook in die gevallen waarin het tot nu toe, misschien door de groote menigte der cellen, niet gelukt was.

Het onderzoek van den Heer SCHOUTE had plaats door een nauwkeurige, vergelijkende studie van aaneensluitende serieën van dwarse en overlangsche doorsneden. Het zou mij te ver voeren hier uitvoerig daarover te spreken. Maar in hoofdzaak geschiedde het onderzoek aldus, dat werd beproefd de grens tusschen de wèl te onderscheiden cellenreeksen van endodermis en centraalcilinder der oudere gedeelten te vervolgen in de richting van het vegetatiepunt. De uitkomsten waren in het kort de volgende.

Bij den wortel van *Hyacinthus orientalis* en *Linum usitatissimum* gelukte het inderdaad de cellenreeksen van endodermis en buitenste laag van den centraalcilinder (pericambium) ongestoord te vervolgen tot boven in het vegetatiepunt. Er kon dus in deze gevallen een weefselcilinder in den vegetatiekegel onderscheiden worden, die zich ongedwongen met het pleroom van HANSTEIN vergelijken liet, en volkomen overeenstemde met den lateren centraalcilinder. Ook bij *Helianthus annuus* werd in hoofdzaak hetzelfde gevonden, hoewel het pleroom zich hier niet als een in den top afgesloten celcomplex vertoonde. Bij den stengel van *Hippurus*, een der weinige stengels waarin verschillende onderzoekers een pleroom onderscheiden hebben, gelukte het niet alleen dit terug te vinden, maar ook de cellenreeksen van endodermis en pericambium ongestoord tot boven in het vegetatiepunt te vervolgen. Evenwel bleek daarbij dat de cellen van het pleroom niet alleen den centraalcilinder, maar ook de endodermis en een tweetal cellagen der schors vormen, zoodat de gezochte overeenkomst hier niet bestaat. Bij den stengel van *Elodea canadensis* werd een onzekere uitkomst verkregen, doordien hier een zetmeelscheede en een kernscheede voorkomt, en het niet is uit te maken welke van beide als endodermis beschouwd moet worden. Maar bij den wortel van *Ficaria ranunculoides* en bij de stengels van *Aesculus Hippocastanum*, *Lysimachia Ephemerum*, *Evonymus europaeus* en *Ajuga reptans* werd een belangrijke negatieve uitkomst verkregen. Hier bleek namelijk met volkomen zekerheid dat de samenhangende celreeksen van endodermis en pericambium niet tot boven in den vegetatiekegel doorloopen, maar al spoedig doodloopen en vervangen worden door kortere reeksen van cellen die niet nauwkeurig in haar verlengde liggen, en op hare beurt al spoedig hetzelfde lot ondergaan. Met andere woorden in al deze gevallen werd niet alleen de verwachting teleurgesteld dat aldus in moeielijke gevallen een pleroom te vinden zou zijn, maar ook onomstootelijk vastgesteld dat dit hier niet bestaat.

Na de boven gegeven uiteenzettingen behoeft het geen betoog dat deze uitkomsten in hun geheel als fataal voor de Theorie der histogenen beschouwd moeten worden. Dat er bij enkele, uitgezochte wortels overeenstemming gevonden werd, brengt daarin geen verandering. Dat in slanke, uit betrekkelijk weinige, overlangsche celreeksen opgebouwde vegetatiekegels een regelmatige rangschikking der cellen voor kan komen, zooals die boven beschreven werd, is de natuurlijkste zaak ter wereld. Een bijzondere verklaring daarvan te geven is overbodig, en in geen geval zijn deze enkele aanduidingen genoegzaam om uitsluitend daarop een Histogenentheorie als die van HANSTEIN te grondvesten. En toch zou dit moeten geschieden als men deze theorie wilde blijven aanhangen, want alle andere feiten pleiten er ten sterkste tegen. *Hippuris*, bijna de eenige plant die een pleroom in den stengel vertoont, is van een structuur die met de theorie in strijd is. En de onregelmatig gebouwde vegetatiekegels vormen zonder twijfel de overweldigende meerderheid.

Het schijnt mij dan ook toe dat door het onderzoek van den Heer SCHOUTE met HANSTEIN's Histogenen-theorie voor goed is afgerekend.

Eene gevolgtrekking van eenigszins algemeene beteekenis kan nog uit deze onderzoekingen worden afgeleid. Vele botanici zijn van meening dat aan de celdeelingen in meristemen een zekere phylogenetische beteekenis moet worden toegekend, eenigszins vergelijkbaar met die der kiembladen in de zoölogie. Daarbij vergeet men dat in de zoölogie bij de ontwikkelingsgeschiedenis van plooien en nog eens plooien sprake is, tot op zekere hoogte ook van histologische differentieering, maar weinig of niet van celdeelingsrichtingen of rangschikkingen van overigens volkomen gelijkwaardige cellen. Als de zoöloog schoone resultaten door de studie der ontwikkelingsgeschiedenis bereikt, volgt daaruit dus geenszins dat ook de studie der celrangschikking in meristemen deze zal kunnen opleveren. Veeleer zal de plantkundige zulke opheldering moeten verwachten van de studie der ontwikkeling van uitwendige vormen, en van inwendige differentieeringen als gevolg van verschillen in wezen en aard der cellen. De ondervinding heeft ook reeds geleerd dat deze verwachting recht van bestaan heeft. Maar de Histogenen-theorie heeft zeker het hare er toe bijgedragen om de boven bedoelde verkeerde meening hier en daar voedsel te geven. Nu deze onjuist gebleken is, mag men verwachten dat de historische en phylogenetische beteekenis welke men soms gehecht heeft aan de deelingen en rangschikkingen der niet gedifferentieerde en volkomen gelijkwaardige meristeemcellen tot haar juistere en zeer geringe maat teruggebracht zal worden.

Groningen, 29 Jan. 1903.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt de volgende mededeeling aan: *„De bollen van* MONGE *behoorende bij bundels en scharen van quadratische oppervlakken."*

1. In deel VII van het „Verslag van de gewone vergaderingen der Wis- en Natuurkundige afdeeling," blz. 371—376, heb ik, gebruik makende van FIEDLER's cyclographische afbeelding, eenige eigenschappen ontwikkeld met betrekking tot het stelsel der orthoptische cirkels der kegelsneden van eenige lineaire stelsels. Door uitbreiding van FIEDLER's beschouwingen op een ruimte met vier afmetingen zou het overeenkomstige geval van het driedimensionale gebied behandeld kunnen worden. In het volgende wordt de bedoelde uitbreiding op quadratische oppervlakken langs analytischen weg verkregen.

Laat S het snijpunt zijn van drie onderling loodrechte raakvlakken van het quadratische oppervlak O^2, voorgesteld door de vergelijking

$$a_{11}x^2+a_{22}y^2+a_{33}z^2+2a_{12}xy+2a_{13}xz+2a_{23}yz+2a_{14}x+2a_{24}y+ \\ +2a_{34}z+a_{44}=0.$$

Deze drie raakvlakken vormen met elk vierde raakvlak een viervlak, beschreven *om* O^2, dat als poolviervlak is te beschouwen t.o.v. den puntbol (isotropen kegel) S^2, voorgesteld door

$$(x-x_1)^2+(y-y_1)^2+(z-z_1)^2=0.$$

Derhalve is de bij O^2 en S^2 behoorende invariant Θ gelijk aan nul. [1]) Men heeft dus:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & -x_1 \\ a_{12} & a_{22} & a_{23} & -y_1 \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} & -z_1 \\ a_{14} & a_{24} & a_{34} & (x^2_1+y^2_1+z^2_1) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 & a_{14} \\ a_{12} & a_{22} & 0 & a_{24} \\ a_{13} & a_{23} & 1 & a_{34} \\ a_{14} & a_{24} & -z_1 & a_{44} \end{vmatrix} + \\ + \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & a_{13} & a_{14} \\ a_{12} & 1 & a_{23} & a_{24} \\ a_{13} & 0 & a_{33} & a_{34} \\ a_{14} & -y_1 & a_{34} & a_{44} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1 & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ 0 & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ 0 & a_{23} & a_{33} & a_{34} \\ -x_1 & a_{24} & a_{34} & a_{44} \end{vmatrix} = 0.$$

Stelt men den onderdeterminant van a_{ik} in $\Delta = \Sigma \pm a_{11}a_{22}a_{33}a_{44}$ door A_{ik} voor, dan volgt uit deze betrekking, dat de m.pl. van het punt S wordt aangewezen door de volgende vergelijking (waar de aanwijzers der coördinaten zijn weggelaten)

$$A_{44}(x^2+y^2+z^2)-2(A_{14}x+A_{24}y+A_{34}z)+(A_{11}+A_{22}+A_{33})=0.$$

[1]) Zie b.v. SALMON-FIEDLER, Anal. Geom. des Raumes, 3e Aufl., deel I, bl. 253, waar O^2 door een ellipsoïde is vertegenwoordigd.

De m. pl. der snijpunten van drietallen onderling loodrechte raakvlakken van O^2 is dus een bol (MONGE).

Daar de raakkegel uit S naar O^2 drie onderling loodrechte raakvlakken bezit, vormen, volgens een bekende eigenschap, de raakvlakken uit S naar O^2 oneindig vele drietallen van onderling loodrechte vlakken.

Voor $A_{44} = 0$ is O^2 een *paraboloïde*, en de bol van MONGE ontaardt in een *vlak*.

De gevonden vergelijking kan vervangen worden door

$$\left(x - \frac{A_{14}}{A_{44}}\right)^2 + \left(y - \frac{A_{24}}{A_{44}}\right)^2 + \left(z - \frac{A_{34}}{A_{44}}\right)^2 = \frac{1}{A^2_{44}} \sum_3 (A^2_{14} - A_{11}A_{44}).$$

Nu is evenwel $A_{11}A_{44} - A^2_{14} = (a_{22}a_{33} - a^2_{23})\,\Delta$. [1])

De straal van den bol wordt dus aangewezen door den wortel uit

$$-\frac{\Delta}{A^2_{44}} \sum_3 (a_{22}a_{33} - a^2_{23}).$$

Bijgevolg zal de bol van MONGE in een *puntbol* overgaan, als O^2 een *kegelvlak* is ($\Delta = 0$) of een *gelijkzijdige hyperboloïde*, als nl. aan

$$(a_{11}a_{22} - a^2_{12}) + (a_{22}a_{33} - a^2_{23}) + (a_{33}a_{11} - a_{13}{}^2) = 0$$

wordt voldaan.

In het laatste geval bezit de asymptotenkegel, zooals bekend is, ∞^1 drietallen onderling loodrechte raakvlakken.

2. Wanneer men in de vergelijking

$$A_{44}(x^2+y^2+z^2) - 2(A_{14}x + A_{24}y + A_{34}z) + (A_{11}+A_{22}+A_{33}) = 0$$

de grootheden a_{ik} vervangt door $a_{ik} + \lambda b_{ik}$, dan stelt de nieuwe vergelijking het stelsel der bollen van MONGE voor, die bij de quadratische oppervlakken van een bundel behooren.

Deze vergelijking is in λ van den derden graad; de bedoelde bollen vormen dus een stelsel met *index* 3, d.w.z. door elk punt gaan drie van die bollen.

Stelt men, ter bekorting, den vorm

$$x^2 + y^2 + p_k x + q_k y + r_k$$

---

[1]) Dit volgt b.v. uit

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{12} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} & a_{34} \\ a_{14} & a_{24} & a_{34} & a_{44} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ A_{14} & A_{24} & A_{34} & A_{44} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \Delta & a_{12} & a_{13} & 0 \\ 0 & a_{22} & a_{23} & 0 \\ 0 & a_{23} & a_{33} & 0 \\ 0 & a_{24} & a_{34} & \Delta \end{vmatrix}$$

(Zie b. v. BALTZER, Determinanten, 5e Aufl., bl. 63).

door C_k voor, dan heeft de kubische vergelijking de gedaante

$$l_0 C_0 \lambda^3 + l_1 C_1 \lambda^2 + l_2 C_2 \lambda + l_3 C_3 = 0.$$

De macht van een punt t. o. v. den bol (λ) is dan gelijk aan

$$\frac{l_0 C_0 \lambda^3 + l_1 C_1 \lambda^2 + l_2 C_2 \lambda + l_3 C_3}{l_0 \lambda^3 + l_1 \lambda^2 + l_2 \lambda + l_3}.$$

Deze uitdrukking wordt onafhankelijk van λ voor het machtpunt der vier bollen C_k; d. w. z. *de bollen van het bedoelde stelsel worden loodrecht gesneden door een vasten bol.*

Op dezen *orthogonaalbol* liggen natuurlijk de puntbollen van het stelsel; ten eerste dus de *toppen* der vier *kegels* van den bundel, ten tweede de *centra* der beide tot den bundel behoorende *gelijkzijdige hyperboloïden* [1]).

Hiernit volgt dat de m.pl. der centra van de bollen een kubische ruimtekromme is. Dit wordt tronwens bevestigd door de opmerking, dat in

$$x_0 = A_{14} : A_{44} \quad , \quad y_0 = A_{24} : A_{44} \quad , \quad z_0 = A_{34} : A_{44}$$

de tellers en noemers kubische functies van λ zijn.

Daar de tweede macht van den straal door het quotient van twee zesde-machts-functies van λ wordt voorgesteld, bevat het stelsel zes bollen met gegeven straal.

3. Het quadratische oppervlak aangewezen door de vergelijking in vlakkencoördinaten ξ, η, ζ,

$$\sum_3 a_{11} \xi^2 + 2 \sum_3 a_{12} \xi \eta + 2 \sum_3 a_{14} \xi + a_{44} = 0,$$

heeft tot vergelijking in puntencoördinaten

$$\sum_3 A_{11} x^2 + 2 \sum_3 A_{12} x y + 2 \sum_3 A_{14} x + A_{44} = 0.$$

Is nu a_{ik} de minor van den determinant $\Sigma \pm A_{11} A_{22} A_{33} A_{44}$ behoorende bij A_{ik}, dan wordt de bol van Monge van het bedoelde oppervlak aangewezen door

$$a_{44}(x^2+y^2+z^2) - 2(a_{14}x + a_{24}y + a_{34}z) + (a_{11}+a_{22}+a_{33}) = 0.$$

Maar men heeft $a_{ik} = a_{ik}\Delta^2$ [2]); dus kan deze vergelijking vervangen worden door

$$a_{44}(x^2+y^2+z^2) - 2(a_{14}x + a_{24}y + a_{34}z) + (a_{11}+a_{22}+a_{33}) = 0,$$

of door

$$\left(x - \frac{a_{14}}{a_{44}}\right)^2 + \left(y - \frac{a_{24}}{a_{44}}\right)^2 + \left(z - \frac{a_{34}}{a_{44}}\right)^2 = \frac{1}{a^2_{44}} \sum_3 (a^2_{14} - a_{11} a_{44}).$$

[1]) Hun parameters worden bepaald door

$$\sum_3 [(a_{11}+b_{11}\lambda)(a_{22}+b_{22}\lambda) - (a_{12}+b_{12}\lambda)^2] = 0.$$

[2]) Zie b.v. Baltzer, l. c. bl. 65.

Voor een *schaar* van quadratische oppervlakken vindt men dus

$$(a_{44}+b_{44}\lambda)(x^2+y^2+z^2) - 2\sum_3 (a_{14}+b_{14}\lambda)x + \sum_3 (a_{11}+b_{11}\lambda) = 0,$$

d.w.z. de overeenkomstige bollen van MONGE vormen een *bundel.*

Daartoe behooren de puntbollen, aangewezen door

$$\sum_3 [(a_{14}+b_{14}\lambda)^2 - (a_{11}+b_{11}\lambda)(a_{44}+b_{44}\lambda)] = 0,$$

afkomstig van twee gelijkzijdige hyperboloïden, en het vlak, bepaald door $a_{44}+b_{44}\lambda = 0$, dat bij de paraboloïde der schaar behoort.

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt namens den Heer ERNST COHEN en hemzelven eene mededeeling aan over: *„Het geleidingsvermogen van hydrazine en van daarin opgeloste stoffen".*

Het onderzoek van het geleidingsvermogen van *niet*-waterige oplossingen is, zooals bekend, de laatste jaren gebleken te zijn van steeds toenemende beteekenis en zulks vooral wegens het belangrijk resultaat, dat de wetten en regelmatigheden, voor waterige oplossingen geldende, bij andere oplosmiddelen bleken niet door te gaan. Bestudeerd zijn als zoodanig, naast methyl- en aethylalcohol (die in hunne constitutie van het type water weinig afwijken), het zwaveldioxyd, het ammoniak, het mierenzuur, het cyaanwaterstofzuur, het pyridine, eenige nitrilen, het waterstofperoxyde, enz. [1]).

De physische eigenschappen nu van het vrije hydrazine N_2H_4 [2]) hoewel nog onvolledig bekend, mochten doen vermoeden dat deze vloeistof een sterk ioniseerend vermogen zou openbaren. In de eerste plaats toch bezit het, evenals water, de lagere alcoholen en zuren, een abnormaal hoog kookpunt. Zulks springt in het oog indien men dit punt ($\pm$ 113° bij 760 m.m.) vergelijkt met dat van ammoniak (— 34) een diff. dus van 147° en bedenkt, dat voor CH_4 en C_2H_6 de diff. der kookpunten belangrijk minder groot is (80°); dit feit zoowel als de hooge kritische temp. van (minstens) 380° wijzen dus op een associatie der N_2H_4 mol. Vervolgens was de oplosbaarheid van meerdere alkalizouten in hydrazine gebleken niet onbelangrijk te zijn, zij het dan ook minder groot dan in water. Verder bestaat eene waarneming welke er op wijst, dat het hydrazine, evenals

[1]) Litteratuur-opgaven en een overzicht van 't vraagstuk vind men o. a. bij JONES, Am. Ch. J. **25**. 232. KAHLENBERG, J. Phys. Chem. **5**. 339. WALDEN en CENTNERSZWER, Z. phys. Ch. **39**. 514, 557 e. bij J. TRAUBE, Chem. Zt. **26**. 1071, (1902).

[2]) LOBRY DE BRUYN, Recueil, **15**. 174.

ammoniak, de plaats kan innemen van kristalwater [1]). En eindelijk is de dielectriciteits-constante van het hydrazine, die prof. P. DRUDE (Giessen) op ons verzoek de welwillendheid had te bepalen, gebleken vrij hoog te zijn n.m. 53 bij 22°. Bekend is het nu dat er tusschen het dissocieerend vermogen eener vloeistof eenerzijds, de mate van associatie der moleculen, het oplossend vermogen en de dielectriciteits-constante anderzijds, een zeker, zij het ook soms verwijderd, paralellisme bestaat. Waar nu ook nog, blijkens de proeven van FRANKLIN en KRAUS en van CADY het vloeibaar ammoniak een ioniseerend oplosmiddel is, daar mocht zulks van het hydrazine evenzeer worden verwacht. Uit de nader te beschrijven proeven [2]) is dan ook gebleken dat zulks het geval is.

Vooraf nog de opmerking, dat de diëlectriciteitsconstante van het hydrazine door die van slechts vijf andere vloeistoffen wordt overtroffen en belangrijk grooter is dan die van NH_3. Men heeft n.m.:

cyaanwaterstof	95	acetonitril	40
waterstofperoxyde	93	nitrobenzol	36.5
water	82	methylalcohol	32.5
mierenzuur	57	ammoniak	22 (bij —34°)
nitromethaan	56.5	pyridin	20
hydrazine	53		

De bijzondere eigenschappen van het hydrazine (sterke hygroscopiciteit, oxydeerbaarheid door de zuurstof van de lucht) eischen voor hare bereiding groote voorzorgen. Zij geschiedde volgens de vroeger [3]) beschreven methode, door behandeling van het zgn. hydraat met bariumoxyde en destillatie in een waterstof-atmosfeer. De verhitting met bariumoxyd en daaropvolgende destillatie werden driemaal herhaald en de base ten slotte in zes verschillende fracties, in pipetvormige buisjes met waterstof gevuld, op de vroeger aangegeven wijze verzameld. De base was dus bij de laatste destillatie alleen met gezuiverde, droge waterstof in aanraking geweest.

Behalve de genoemde eigenschappen van het hydrazine was ook de groote kostbaarheid van 't materiaal een factor, waarmede bij onze proeven rekening moest worden gehouden. Een bijzonder apparaat, hiernevens afgebeeld, werd dus geconstrueerd, waarin met eene kleine hoeveelheid (± 5.5 c.c.m.) der base kon worden gewerkt en droge, zuivere

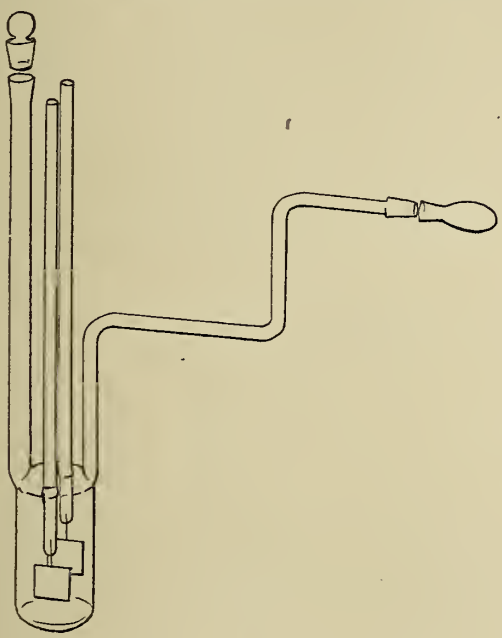
---

[1]) Ibid. 179.

[2]) Reeds in 1896 werden enkele voorloopige bepalingen gedaan, l. c. 179.

[3]) l. c. p. 175.

stikstof[1]) kon worden ingevoerd, terwijl door de afvoerbuis van dit gas de gewogen porties der verschillende zouten konden ingebracht worden. Daar nu, zooals opgemerkt, slechts eene vrij beperkte hoeveelheid der base ter beschikking was, kon niet, zooals gewoonlijk bij de bepalingen van het geleidingsvermogen van oplossingen, met de grootste concentratie aangevangen en deze door toevoeging van het oplosmiddel successievelijk verdund worden, maar waren wij verplicht omgekeerd te werk te gaan. Afgewogen hoeveelheden van een zout werden dus achtereenvolgens opgelost; wegens de onvermijdelijke fouten bij de weging der op te lossen stoffen, was het dus bezwaarlijk met zéér verdunde oplossingen van nauwkeurig bekende samenstelling te experimenteeren; alleen bij het KCl hebben wij, door verdamping van eene afgemeten hoeveelheid eener zeer verdunde waterige oplossing in eene pipet, die daarna met het hydrazine werd uitgespoeld, een concentratie bereikt van $V = \pm 900$.



Met het oog op het bovenstaande wenschen wij in 't algemeen op te merken, dat de door ons gegeven resultaten geen aanspraak kunnen maken op zeer groote nauwkeurigheid, al zijn zij volkomen voldoende om, ook uit een quantitatief oogpunt, het bewijs te leveren, dat het vrije hydrazine een sterk ioniseerend vermogen bezit, met dat van het water vergelijkbaar.

Wij hebben gewerkt met oplossingen van H_2O, KCl, KBr, en KJ en enkele proeven gedaan met een oplossing van Na en H_3N in het N_2H_4

In een eerste onderzoek waren bij de bereiding van het hydrazine de zes verschillende fracties niet gescheiden gehouden; daar vroeger

[1]) Wij vestigen bij deze gelegenheid er de aandacht op, dat op de in lucht gedroogde geplatineerde electroden een zoo belangrijke hoeveelheid zuurstof kan zijn geoccludeerd, dat deze bij het werken met gemakkelijk oxydeerbare vloeistoffen van invloed zijn moet. Zulks bleek bij het vullen van ons apparaat met waterstof; er vormde zich toen spontaan een beslag van zichtbare droppeltjes water.

[1]) Bereid uit lucht met phosphorus.

toch was vastgesteld [1]), dat de smeltpunten der tweede en vierde fractie gelijk waren, meenden wij tot gelijkheid, althans der middenfracties, te mogen besluiten. Het bleek toen echter, dat het geleidingsvermogen van de basen uit verschillende buisjes genomen, verschillen vertoonde, welke dikwijls niet onbelangrijk waren.

Om deze reden werd nu bij eene tweede bereiding het hydrazine van elke fractie (telkens in meerdere buisjes verzameld) afzonderlijk op zijn geleidingsvermogen onderzocht. Uit de volgende getallen blijkt nu, dat het geleidingsvermogen geleidelijk afneemt en voor de laatste fractie het kleinst is.

fractie n⁰.	2	$\varkappa$ bij $25° = 18.1.10^{-5}$
	3	12.8 "
	4	11.2 "
	5	10.0 "
	6	6.5 "

Wij weten niet welke onzuiverheid (in elk geval zeer gering) hier in 't spel is; mogelijk heeft men met een hoogst geringe hoeveelheid ammoniak te maken, welke dan in de eerste fracties in de grootste hoeveelheid aanwezig is.

Het kleinste door ons waargenomen geleidingsvermogen, van eene vroeger bereide portie is 4.10^{-5}.

Onze proeven zijn meestal uitgevoerd met de fractie 6 der bovengenoemde hoeveelheid.

Het apparaat was geplaatst in een glas met paraffineolie, dat zich bevond in een thermostaat, voorzien van toluolregulator; de temp. was 25°.

Hydrazine en water ($t = 25°$)

5e fractie.	$G = 5.185$.	6e fractie.	$G = 4.249$.
N.	$\varkappa$	N	$\varkappa$
0	$10.0 .10^{-5}$	0	$6.04.10^{-}$
0.93	9.79 »	41.1	4.71 »
7 94	8.95 »	49.5	4.5 »
21.15	7.68 »	58.4	4.36 »
33.8	7.22 »	69.5	4.55 »
65.6	6.04 »	81.6	4.9 »
82.4	6.09 »	124.7	7.3 »
101.8	7.85 »		
156	10.51 »		
255.5	17.51 »		

[1]) l. c. p. 177.

Kaliumchloride.

$t = 25°$ $\quad \varkappa_{N_2H_4} = 6{,}2.10^{-5}$

G	g	V	$\varkappa$	Λ [1]
5.369	0,0272	14.7	$7.0.10^{-3}$	102.9
»	0,0157	25.4	4.2 »	106.7
»	0,0080	49.7	2.2 »	109.3
[± 5.4	0,00045	± 900	$1.2.10^{-4}$	± 107 [2]]

Kaliumbromide.

$t = 25°$ $\quad \varkappa_{N_2H_4} = 6{,}5.10^{-5}$

G	g	V	$\varkappa$	Λ
5.350	0,0617	10.3	$10.05.10^{-3}$	103.8
»	0,0329	19.3	5.66 »	109.2
»	0,0214	29.9	3.77 »	112.7
»	0,0105	60.7	1.965 »	118.9

Kaliumjodide.

$t = 25°$ $\quad \varkappa_{N_2H_4} = 5{,}6.10^{-5}$

G	g	V	$\varkappa$	Λ
5.600	0,072	12.9	$8.19.10^{-3}$	105.6
»	0,0493	18.8	5.79 »	108.8
»	0,0280	33.2	3.40 »	112.8
»	0,0129	72	1.64 »	118

G = gewicht hydrazine in grammen. $\quad \Lambda$ = aequiv. geleidingsvermogen.

g = gewicht zout in grammen. $\quad$ V = aantal liters, waarin 1 mol. opgeloste stof.

$\varkappa$ = spec. geleidingsvermogen. $\quad \varkappa$ van het gebruikte water $= 0{,}28.10^{-5}$

Het spec. gew. van het hydrazine bij 25° kan, zonder dat een groote fout wordt begaan, gelijkgesteld worden aan 1.00.

---

[1]) De Λ_∞ kon niet worden bepaald, zoodat de dissociatiegraad der zouten niet bekend is. De Λ's komen echter in grootte overeen met die der waterige oplossingen van dezelfde zouten.

[2]) Deze waarde, verkregen op de op de vorige pag. aangegeven wijze, is uit den aard der zaak onzeker. Zij bewijst dat eene hoogst geringe hoeveelheid eener opgeloste stof het geleidingsvermogen zeer sterk kan doen toenemen.

Dat metallisch natrium onder waterstofontwikkeling in hydrazine oplost, was vroeger reeds vastgesteld [1]). Er werd nu in het apparaat zuiver hydrazine ($\varkappa = 9{,}1.10^{-5}$) gebracht en twee stukjes natrium (naar schatting ± 10 m.gr.) toegevoegd.

Onder waterstofontwikkeling loste het metaal langzaam op, het spec. geleidingsvermogen bleek na oplossing te zijn gestegen op 131.10^{-5}. Hoogst eigenaardig was het dat, nadat het natrium opgelost was, eene sterke steeds toenemende gasontwikkeling onder merkbare temperatuursverhooging spontaan doorging, eene ontleding van het hydrazine onder vorming o. a. van ammoniak. Deze ontleding hield op, zoodra de vloeistof uit het apparaat werd gegoten; blijkbaar vindt zij dus alleen plaats door contact met het op de electroden aanwezige platinazwart en is zij dus geheel vergelijkbaar met de spontane ontleding onder denzelfden invloed van eene alkalische waterstofperoxyd-oplossing.

Ten slotte werd een enkele proef uitgevoerd met eene oplossing van ammoniak in hydrazine. De oplosbaarheid van dat gas bleek bij gewone temperatuur niet groot te zijn; ongeveer 4.3 pCt. NH_3 is in de verzadigde oplossing aanwezig. Nadat eerst in het hydrazine (met een $\varkappa = 5.2.10^{-5}$) enkele bellen droog ammoniakgas waren geabsorbeerd, bleek het geleidingsvermogen weinig toegenomen ($\varkappa = 6.9.10^{-5}$); zulks was ook nog het geval nadat de vloeistof met ammoniak verzadigd was (± 220 mgr. H_3N in 4.920 gr. N_2H_4, $v = 0.38$, $\varkappa = 9.10^{-5}$). Bij het oplossen van ammoniak in water neemt het geleidingsvermogen, zooals bekend, ook zeer weinig toe [2]).

Uit het voorafgaande kan de conclusie worden getrokken, dat het hydrazine, wat zijn ionisatie-vermogen betreft, vergelijkbaar is met water.

Omtrent de mengsels van hydrazine met water valt op te merken, dat door toevoeging van water het geleidingsvermogen eerst afneemt om voor eene mengsel van ongeveer 60 mol. H_2O op 100 mol. N_2H_4 (± 25 pCt. H_2O, 75 pCt. N_2H_4) een minimum te bereiken en daarna weer te stijgen. Dit minimum ligt dus niet bij de samenstelling $N_2H_4 + H_2O$, die van het zgn. hydraat.

Utrecht—Amsterdam, Januari 1903.

---

[1]) l. c. p. 183. De heer J. W. Dito heeft gevonden dat hierbij een atoom waterstof wordt vervangen; het aldus gevormde NaH_3N_2 is eene stof die, aan de lucht gebracht, spontaan heftig explodeert.

[2]) Vergelijk Bredig, Zeitschrift für phys. Chemie, **13**, 289 (1894).

Scheikunde. — De heer LOBRY DE BRUYN biedt aan: Mededeeling N°. 4 over intramoleculaire verschuivingen: [1]) A. H. J. BELZER. *„De snelheid der omzetting van tribroomphenolbroom in tetrabroomphenol."*

In 1879 vond BENEDIKT [2]) dat het tribroomphenol, met broomwater in aanraking gebracht, in staat is een vierde waterstofatoom tegen broom om te wisselen onder vorming van een tetrabroomderivaat. De studie van dit lichaam voerde hem tot de conclusie dat een Br-atoom in het molecuul een bijzondere plaats inneemt; het is n.m. de oorzaak van een zeker aantal reactie's waarbij dat Br-atoom gemakkelijk uittreedt. Daar nu verder de nieuwe stof, blijkens hare onoplosbaarheid in alkaliën, het karakter van phenol bij haar ontstaan bleek te hebben verloren, gaf BENEDIKT haar de formule $C_6H_2Br_3.OBr$ en den naam tribroomphenolbroom. B. stelde ook vast dat, bij 't smelten onder zwavelzuur, zij overgaat in het reeds bekende isomere tetrabroomphenol, $C_6HBr_4.OH$, een waar phenol dat een zwak gebonden Br-atoom niet meer bevat.

In zijne eerste publicatie vatte BEDEDIKT deze omzetting in tetrabroomphenol niet op als eene intramoleculaire atoomverschuiving maar als een tusschen twee mol. triboomphenolbroom zich afspelend proces; in eene latere mededeeling doet hij zulks wel, evenwel zonder nadere redenen op te geven.

Toen eenige jaren geleden JOH. THIELE [3]) vaststelde dat BENEDIKT's tribroomphenolbroom met loodacetaat overging, onder substitutie van 2 Br door O, in 2.6 dibroomchinon, heeft hij het beschouwd als een dibroomchinon waarin een O door 2 Br is vervangen; [dus als een tetrabroomketodihydrobenzol]; hij is dan van meening dat zijne vorming uit tribroomphenol alleen is te verklaren door aan te nemen dat dit laatste kan reageeren in de tautomere vorm van een p. chinoid-keton, dus als volgt:

In eene een jaar geleden verschenen verhandeling is KASTLE [4]), op grond van proeven gemeenschappelijk met LOEVENHART, ROSA SPELJER en GILBERT uitgevoerd, tot dezelfde conclusie gekomen als THIELE.

[1]) Zie Verslagen v. 31 Mei, 28 Juni en 25 Oct. 1902.
[2]) Annalen **199**. 127, Monatshefte **1**. 361.
[3]) Ber. **33**. 673 (1900).
[4]) Amer. Ch. J. **27**. 31. (1902).

Verder werd door K. vastgesteld dat alleen het zwavelzuur (ook reeds bij gewone temperatuur) in staat is de omzetting in het tetrabroomphenol te veroorzaken; een dozijn andere agentia gaf een negatief resultaat. Om nu deze specifieke werking van het zwavelzuur te verklaren neemt KASTLE de intermediaire vorming aan van een additieprodukt van dit zuur met tribroomphenolbroom; dit zou dan eerst H Br verliezen om dan direct daarmee weer in te werken onder terugvorming van zwavelzuur en intrede van Br in den benzolkern. Deze voorstelling der omzetting vordert het intermediair optreden van twee niet geïsoleerde dus hypothetische tusschenproducten en drie achtereenvolgende reactie's.

De Heer BELZER heeft nu de snelheid van omzetting van tribroomphenolbroom in zijn isomeer tot een onderwerp van studie gemaakt. De omstandigheid dat de eerste stof gemakkelijk een Br-atoom afstaat mocht doen verwachten dat hare quantitatieve bepaling, naast het tetrabroomphenol, mogelijk zijn zou. Het bleek nu dat de afscheiding van vrij jodium uit joodwaterstofzuur, ook door KASTLE waargenomen, quantitatief plaats vindt; eenvoudig door titratie liet zich dus het tribroomphenolbroom naast tetrabroomphenol bepalen.

Bij den aanvang van het onderzoek is eerst de verhouding van de vaste stof tegenover zwavelzuur nagegaan. Indien men de kristallen met het geconc. zuur (van 96%) overgiet dan bemerkt men dat zij hun gele kleur verliezen, dof en wit worden; van een oplossen in het zuur is echter niets te bemerken, ook niet bij beschouwing onder het microscoop. Vorming van slieren valt niet waar te nemen; het geheele verschijnsel maakt den indruk zich in het vaste lichaam af te spelen, aanvangende op de oppervlakte waar de stof met het zuur in aanraking is. Meet men de snelheid van omzetting onder deze omstandigheden dan kan het niet verwonderen, eensdeels dat eene reactieconstante niet optreedt, anderdeels dat de reactiecoëfficiënt voortdurend afneemt daar de binnen in de kristallen gelegen deelen voor het zuur steeds moeilijker toegankelijk worden. Ook kon men vooraf voorspellen, wat de proef heeft bevestigd, dat zeer kleine kristallen of de gepoederde stof, wegens de grootere vrije oppervlakte zich sneller zouden omzetten dan groote kristallen.

Uit het vervolg van het onderzoek zal blijken dat de omzetting mono- en niet bimoleculair is en dus als een werkelijke atoomverschuiving [misschien van twee die na elkaar verloopen, de een met zeer groote snelheid] moet opgevat. Merkwaardig is het nu daarbij dat in een vaste stof, alleen door contact met zwavelzuur en zonder dat van oplossen sprake is, in het molecuul een verschuiving der atomen, een inwendige evenwichtsverandering

dus waarbij het molecuul in zijn geheel bestaan blijft, optreedt.

Kon dus voor een heterogeen mengsel van vaste stof en zwavelzuur het optreden van reactieconstanten niet worden verwacht, zulks was wel het geval indien werd gewerkt in een oplosmiddel. Hierbij deed zich nu echter eene moeilijkheid voor, welke eerst dreigde de voortzetting van het onderzoek geheel te beletten. Een oplosmiddel toch was noodzakelijk dat noch met tribroomphenolbroom, noch met zwavelzuur inwerkte. Azijnzuur loste de eerste stof bijna niet op, chloroform bleek zwavelzuur van 96% slechts in sporen op te lossen. Besloten werd toch de laatste vloeistof te kiezen en de oplossing met zwavelzuur innig te schudden. [1]) De proef leerde nu, dat werkelijk bij toepassing der formule van de eerste orde, reactiecoëfficiënten te voorschijn kwamen, die constant waren. Een eerste resultaat was dus hierdoor bereikt; de omzetting verloopt niet bimoleculair.

De heer Belzer heeft nu den invloed van de concentratie van het zwavelzuur, van de hoeveelheid zuur en van de temperatuur nagegaan. Bij de meeste proeven werden 3 gr. der stof opgelost in 150 c.c.m. zuivere chloroform [2]), deze oplossing dan in een thermostaat krachtig geschud met het zuur, en na bepaalde tijden 25 c.c.m. er van getitreerd.

Er is gebruik gemaakt van:

a. H_2SO_4 met ± 36% SO_3, *b*. H_2SO_4 met ± 1% SO_3

c. gelijke volumina van *b* en *d*. *d*. Zwavelzuur van 96 %.

In de volgende tabellen zijn de verkregen resultaten niet in de vorm van reactieconstanten gegeven, maar zijn, wat aanschouwelijker is, de tijden (T), vermeld na welke de omzettingen telkens voor de helft zijn verloopen.

A. Invloed der concentratie van 't zwavelzuur.

t = 25°. 0,5 c. c. m. zwavelzuur.

	zuur a	b	c	d
T.	5 min. 49 sec.	2 u. 57 m.	13 u. 40.5 m.	zeer langzaam

t = 25°. 1 c. c. m. zwavelzuur.

	zuur a	b	c	d
T.	te snel	25 m. 44 s.	2 u. 38.5 m.	7 u. 45 m.

---

[1]) Een gelijkmatige emulsie treedt zeer spoedig op.

[2]) De chloroform werd eenige malen met water uitgeschud, door chloorcalcium gedroogd, met sterk zwavelzuur geschud en afgedistilleerd; zij werd in donker bewaard.

B. Invloed der hoeveelheid zwavelzuur.

t = 25°. zuur a.

	1 c.c.m.	0.6 c.c.m.	0.5 c.c.m.	0.3 c.c.m.
T.	te snel	te snel	5 m. 49 s.	3 u. 8 m.

t = 25°. zuur b.

2 c.c.m.	1.5 c.c.m.	1.25 c.c.m.	1 c.c.m.	0.5 c.c.m.	0.25 c.c.m. [2]
te snel	te snel [1]	25 m. 44 s.	55 m. 20 s.	2 u. 57 m.	

t = 25°. zuur c.

	1.5 c.c.m.	1 c.c.m.	0.5 c.c.m.
T.	1 u. 16 m.	1. 2 u. 32.4 m.	13 u. 40.5 m.
		2. 2 u. 38.4 m.	

C. Invloed der temperatuur.

Zuur a.

	0.5 c.c.m.		0.3 c.c.m.		0.2 c.c.m.
T. bij t = 35°	——		6 m. 12.5 s.	± 30 maal	32 m. 33 s.
» 25°	5 m. 49 s.	± 10 maal	3 u. 8 m.		——
» 15°	58 m. 45 s.		——		——

Zuur b.

	1 c.c.m.		0.5 c.c.m.	
T. bij t = 35°	——		33 m. 56 s.	± 4 maal
» 25°	25 m. 44 s.	± 2 maal	2 u. 57 m.	
» 15°	1 u. 1.5 m.		——	

	Zuur c,	Zuur d.
	1 c.c.m.	1 c.c.m.
T. bij t = 35°	58 m. 10 s.	1 u. 53.6 m.
» 25°	2 u. 35 m.	7 u. 45 m.
» 15°	3 u. 27 m.	

Uit de verkregen resultaten blijkt vooreerst dat de onderzochte omzetting is eene monomoleculaire en dus, lettende op de omstandig-

[1]) Na 20 min. bijna geheel omgezet.

[2]) Na 21 uur voor nog geen 15 % omgezet.

heden waaronder ze plaats vindt, moet worden beschouwd als eene intramoleculaire atoomverschuiving.

Aan deze conclusie kunnen de volgende opmerkingen toegevoegd.

A. De invloed van de concentratie van het zuur onder overigens gelijke omstandigheden is zeer groot. De loop der getallen voert tot de opvatting dat het werkzame agens, de katalysator, niet is het H_2SO_4 maar het SO_3. Er werd daarom nader onderzocht hoe chloroform zich verhoudt tegenover de vier gebruikte zuren. Terwijl uit het gewone zwavelzuur van 96 % (zuur d), zooals reeds opgemerkt, hoogst geringe sporen worden opgelost, was die hoeveelheid bij 't zuur c merkbaar grooter, nog iets belangrijker bij zuur b, terwijl 't zuur a zeer veel SO_3 aan de chloroform bleek af te staan [1]). De opvatting dat het SO_3 de katalytisch werkende stof is wordt hierdoor dus nader bevestigd. Ook is het snel afnemen der omzettingsnelheid met het dalen der concentratie van 't zuur met deze beschouwing in overeenstemming; deze snelheid is dus als 't ware een maat voor de concentratie van het SO_3 in een bepaald geconcentreerd zwavelzuur nog aanwezig.

B. Dat de hoeveelheid van het zuur een zeer grooten invloed hebben moet is nu ook duidelijk. Chloroform kan, zooals blijkt uit zijne verhouding tot zuur a, belangrijke hoeveelheden SO_3 oplossen. Bij 't schudden met zwavelzuur van geringere concentratie zal dus de hoeveelheid SO_3, die in de chloroform overgaat, afhangen van de hoeveelheid van 't zuur; het evenwicht voor het SO_3, dat zich tusschen chloroform en een zwavelzuur verdeelt, wijzigt zich, zooals bekend, met de relatieve hoeveelheden der twee vloeistoffen en met de temperatuur.

Als gevolg van de hier gegeven opvatting moet worden aangenomen dat het gewone zwavelzuur van 96 % nog eene, zij het ook uiterst geringe, hoeveelheid vrije SO_3-moleculen bevat. Sinds het bekend is dat in het zwavelzuur van 100 % een weinig SO_3 [en dus ook vrij H_2O] voorkomt, is zulks geoorloofd [2]).

C. De temperatuur-coëfficiënt is voor het zwavelzuur a bijzonder groot en stijgt met de temperatuur ook in sterke mate; voor het zwavelzuur b is hij belangrijk kleiner en zeer klein voor het zwavelzuur

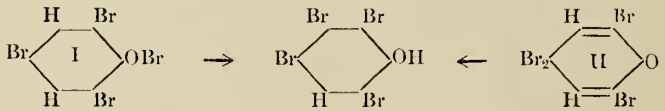
---

[1]) De mate waarin verschillende zwavelzuren aan chloroform SO_3 afstaan, zal nader worden bepaald.

[2]) Knietsch heeft in zijn bekend onderzoek over het zwavelzuur aangetoond dat zuur van 97—98 % veel krachtiger SO_3 absorbeert dan zuren van geringere of grootere concentratie. Uit de tot nu toe verkregen resultaten blijkt niet dat bij de omzetting van tribroomphenolbroom het zuur c. ('t welk ongeveer 98 procentig is) een bijzonder gedrag vertoont; eene uitbreiding van 't onderzoek zal deze vraag ophelderen.

van 96 %. Voor de hand ligt de verklaring dat voor het zuur a, bij verandering van temperatuur, de dissociatie van H_2SO_4 in SO_3 en H_2O en de verdeeling van SO_3 tusschen chloroform en zwavelzuur in sterke mate zich wijzigen.

De atoomverschuiving wordt nu, al naar dat men BENEDIKT's (I) of THIELE's (II) formule aanneemt, voorgesteld door de schema's:



Tegen het aannemen van Th.'s formule (II) kan worden aangevoerd dat bij de verschuiving een Br. atoom eerst een H. atoom moet verdrijven, dit gaat dan onder verspringing der dubbele bindingen naar het O. atoom, een vrij gecompliceerd proces dus, feitelijk bestaande uit drie verschuivingen achter elkaar. Daar nu bewezen is dat de reactie is van de eerste orde, moeten twee dier verschuivingen met onmeetbaar groote snelheid plaats vinden. Met B's formule (I) is de ervaring in strijd dat, bij de verspringing van een atoom of van groepen uit de zijketen naar de kern, de metaplaats bijna nimmer wordt opgezocht.

De door KASTLE gegeven hypothese, welke het intermediair ontstaan en weer ontleden van niet geïsoleerde producten aanneemt, wordt door de hier medegedeelde waarnemingen geenszins gesteund.

Het onderzoek van de omzetting van tribroomphenolbroom zal worden aangevuld en o. m. ook worden uitgebreid op andere met genoemde stof analoge verbindingen.

Scheikunde. — De Heer JULIUS biedt namens de Heeren ERNST COHEN en TH. STRENGERS een opstel aan, getiteld: *„Over het atoomgewicht van het Antimonium."*

1. In verband met een physisch-chemische studie over den aard van het z. g. *explosieve antimonium* door een van ons beiden met Dr. W. E. RINGER uitgevoerd, trad de vraag naar het juiste atoomgewicht van antimonium op den voorgrond.

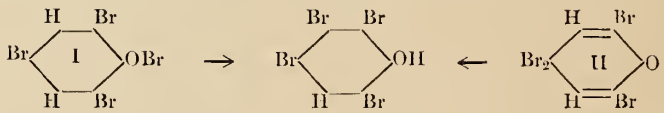
Niettegenstaande tal van onderzoekers [1]) getracht hebben dit atoom-

[1]) BERZELIUS, POGGEND. Annalen **8**, 1 (1826); KESSLER, ibid. **95**, 215 (1855); SCHNEIDER, ibid. **98**, 293 (1856); ROSE und WEBER, **98**, 455 (1856); DEXTER, ibid. **100**, 363 (1857); DUMAS, Annales de chimie et de physique (3), **55**, 175 (1859); KESSLER, Pogg. Ann. **113**, 145 (1861); UNGER, Archiv der Pharmacie **197**, 194 (1871); COOKE, Proc. Amer. Acad. **5**, 13 (1877); KESSLER, Ber. deutsche chem. Gesellschaft,

ERNST COl

van 96 %. Voor de hand ligt de verklaring dat voor het zuur a, bij verandering van temperatuur, de dissociatie van H_2SO_4 in SO_3 en H_2O en de verdeeling van SO_3 tusschen chloroform en zwavelzuur in sterke mate zich wijzigen.

De atoomverschuiving wordt nu, al naar dat men BENEDIKT's (I) of THIELE's (II) formule aanneemt, voorgesteld door de schema's:



Tegen het aannemen van Th.'s formule (II) kan worden aangevoerd dat bij de verschuiving een Br. atoom eerst een H. atoom moet verdrijven, dit gaat dan onder verspringing der dubbele bindingen naar het O. atoom, een vrij gecompliceerd proces dus, feitelijk bestaande uit drie verschuivingen achter elkaar. Daar nu bewezen is dat de reactie is van de eerste orde, moeten twee dier verschuivingen met onmeetbaar groote snelheid plaats vinden. Met B's formule (I) is de ervaring in strijd dat, bij de verspringing van een atoom of van groepen uit de zijketen naar de kern, de metaplaats bijna nimmer wordt opgezocht.

De door KASTLE gegeven hypothese, welke het intermediair ontstaan en weer ontleden van niet geïsoleerde producten aanneemt, wordt door de hier medegedeelde waarnemingen geenszins gesteund.

Het onderzoek van de omzetting van tribroomphenolbroom zal worden aangevuld en o. m. ook worden uitgebreid op andere met genoemde stof analoge verbindingen.

Scheikunde. — De Heer JULIUS biedt namens de Heeren ERNST COHEN en TH. STRENGERS een opstel aan, getiteld: *„Over het atoomgewicht van het Antimonium."*

1. In verband met een physisch-chemische studie over den aard van het z. g. *explosieve antimonium* door een van ons beiden met Dr. W. E. RINGER uitgevoerd, trad de vraag naar het juiste atoomgewicht van antimonium op den voorgrond.

Niettegenstaande tal van onderzoekers [1]) getracht hebben dit atoom-

[1]) BERZELIUS, POGGEND. Annalen **8**, 1 (1826); KESSLER, ibid. **95**, 215 (1855); SCHNEIDER, ibid. **98**, 293 (1856); ROSE und WEBER, **98**, 455 (1856); DEXTER, ibid. **100**, 363 (1857); DUMAS, Annales de chimie et de physique (3), **55**, 175 (1859); KESSLER, Pogg. Ann. **113**, 145 (1861); UNGER, Archiv der Pharmacie **197**, 194 (1871); COOKE, Proc. Amer. Acad. **5**, 13 (1877); KESSLER, Ber. deutsche chem. Gesellschaft,

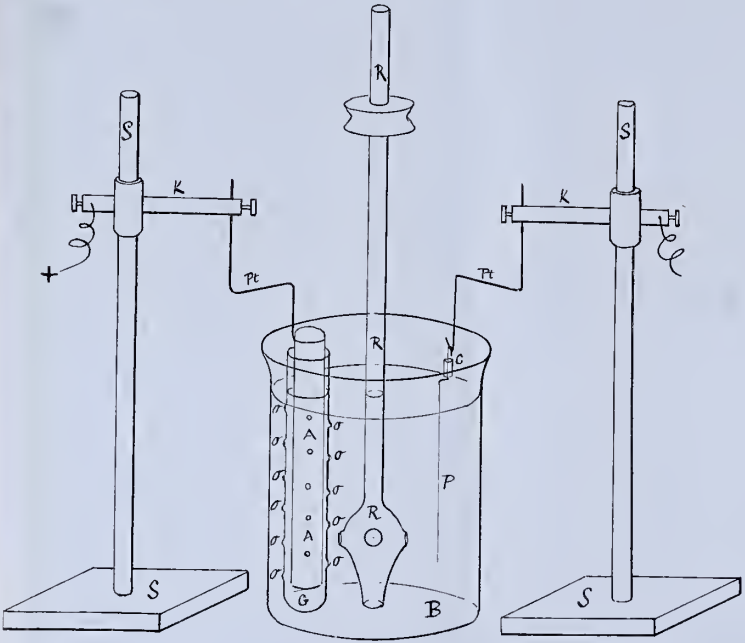


Fig. 1.

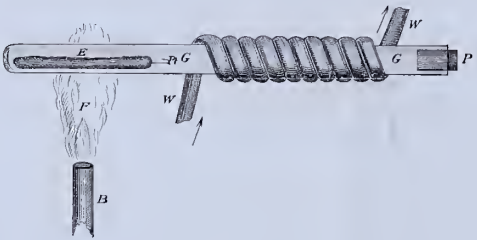


Fig. 2.

gewicht te bepalen, is deze konstante nog niet met voldoende zekerheid bekend.

CLARKE [1]) resumeert dan ook zijne kritiek op de tot dusverre uitgevoerde bepalingen met deze woorden: ". . . . . This result, therefore, should be adopted until new determinations of a more conclusive nature, have been made."

2. POPPER [2]) heeft onder VON PEBALS leiding getracht langs coulometrischen weg eene atoomgewichtsbepaling uit te voeren.

Hij schakelde in denzelfden stroomloop een zilvercoulometer en een cel, waarin zich een zoutzure oplossing van antimoontrichloride bevond. Als positieve elektrode was daarin een staaf van zuiver antimonium opgehangen (omgeven door een lapje linnen), als negatieve elektrode een gewogen platinadraad.

Gedurende de elektrolyse werd de elektrolyt met behulp van een roerder in voortdurende beweging gehouden teneinde plaatselijke veranderingen in de koncentratie der vloeistof buiten te sluiten.

Onder de gegeven omstandigheden zet zich op de negatieve elektrode explosief antimonium af. [3]) POPPER smolt het gevormde lichaam in een buis van moeilijk smeltbaar glas in een stikstofatmosfeer; daarbij ontwijkt antimoontrichloride uit de metalische massa. Was al het chloride vervluchtigd, dan werd de ontstane antimoonregulus met wijnsteenzuuroplossing en water afgewasschen, bij 120° gedroogd en gewogen. Afzonderlijke proeven hadden hem geleerd, dat de glazen buis geen gewichtsveranderingen onderging bij het verhitten en smelten van het daarin liggend metaal.

De zilverelektrode in den coulometer was met een linnen lapje omgeven. Het zilver, dat zich in de gebruikte platinaschaaltjes afgezet had, werd na afloop der elektrolyse met gedistilleerd water zoo lang gewasschen en gekookt, tot het met zoutzuur geen reaktie meer vertoonde, en daarna bij 120° gedroogd.

12, 1044 (1879); SCHNEIDER, Ueber das Atomgewicht des Antimons, Berlin 1880. Ook Journal f. prakt. chemie (2) **22**, 131 (1880); COOKE, Amer. Journ. Sciences and Arts, May 1880; B. B. **13**, 951 (1880); PFEIFER, LIEB. Ann. **209**, 161 (1881); POPPER, ibid. **233**, 153 (1886); BONGARTZ, B. B. **16**, 1942 (1883); G. Cl. Friend and EDGAR F. SMITH, Journal Americ. Chemical Soc. **23**, 502 (1901).

[1]) The constants of nature, Smithonian Miscellaneous Collections Part V, Washington 1897.

[2]) Zie noot 1.

[3]) Zulks was het geval in de oplossingen, die 22 proc. $SbCl_3$ bevatten. In de oplossingen van 7 proc. vormde zich volgens POPPER kristallijn antimonium (*niet* explosief). Op deze bizonderheid kom ik later in mijne verhandeling met Dr. RINGER uitvoerig terug. COHEN.

Poppers resultaten, verkregen bij de elektrolyse van antimoniumtrichlorid-oplossingen, die 22 resp. 7 procent $SbCl_3$ bevatten, zijn in de volgende tabel weergegeven. Wij hebben intusschen de gegevens op het tegenwoordig zeer nauwkeurig bekend atoomgewicht van zilver, 107.93, omgerekend, daar Popper daarvoor nog de waarde 107.66 gebruikt.

Grammen $SbCl_3$ in 100 Gram oplossing.	Gewicht van het in denzelfden stroomloop in denzelfden tijd afgescheiden.		Elektrolytisch Aequivalent	Atoomgewicht.
	Antimoon	Zilver	van het Antimoon (Zilver = 107.93)	
7	1.4788	3.9655	40.25	120.75
7	2.0074	5.3649	40.39	121.17
7	4 1893	11.1847	40.43	121.29
7	4.1885	11.1847	40.42	121.26
7	5.6869	15.1786	40.43	121.29
7	5.6991	15.1786	40.46	121.38
22	1.4856	3 9655	40.43	121.29
22	2.0120	5.3649	40.47	121.41
22	3.8882	10.3740	40.45	121.35
22	3.8903	10.3740	40.47	121.41
22	4.2710	11.3868	40.48	121.44
22	4.2752	11.3868	40.52	121.56

Bij een tweede proevenreeks, waarin nog enkele verbeteringen in de isolatie van den gebruikten zilvercoulometer werden aangebracht, vond Popper voor 7 proc. oplossingen als aequivalentgewicht de waarde 40.33, als atoomgewicht dus de waarde 120.99.

Daar hij nu in zijne methode geen fouten wist te ontdekken en hij de resultaten van Cooke, die langs zuiver chemischen weg voor het atoomgewicht van het antimoon 119,9 had gevonden, als juist beschouwde, besluit hij zijne verhandeling met de woorden: „Sollte nicht die Entdeckung des Elements „Germanium" durch Winkler den Weg andeuten, auf welchem die Lösung des vorliegenden Rätsels zu suchen sei?"

3. Wij hebben het onderzoek van Popper niet slechts herhaald, doch ook uitgebreid en wel met zoutzuurhoudende oplossingen van

$SbCl_3$, welker koncentratie tusschen 2.3 en 83.3 gew. dln. $SbCl_3$ in 100 gew. dln. oplossing varieerde.

Op de zuiverheid der gebruikte stoffen moest natuurlijk bizonder gelet worden. Het antimoontrichloride was afkomstig van MERCK; 20 gram daarvan werden in wijnsteenzuur, van welks zuiverheid wij ons van te voren hadden overtuigd, opgelost, daarna behandeld met overmaat van heldere zwavelnatriumoplossing en op het waterbad gedurende eenige uren gedigereerd. De oplossing bleef volkomen helder. [1])

Eenige kilo's van dit antimoonchloride werden met zuiver natriumcarbonaat, dat geen vreemde metalen bevatte, geprecipiteerd, het ontstane Sb_2O_3 uitgewasschen, gedroogd en met vooraf op zijne zuiverheid onderzocht cyaankalium in kroezen in den oven van PERROT tot metaal gereduceerd: De gebruikte kroezen werden van te voren met dit cyaankalium in den oven uitgesmolten en de smelt op vreemde metalen onderzocht. Wij konden echter geen verontreiniging, uit de kroezen afkomstig, aantoonen.

Het gesmolten metallisch antimoon werd uitgegoten in cylinders van asbestpapier, met koperdraad omwikkeld: de aldus ontstane antimoonstaven werden met zoutzuur gereinigd en afgewasschen.

Ter kontrole losten wij een stuk van zulk een staaf (20 gram) in sterk zuiver salpeterzuur op onder toevoeging van 75 gr. zuiver wijnsteenzuur in kristallen. De aldus ontstane heldere zure oplossing werd met stukjes natriumhydroxyde, bereid uit natrium, (de loog bleek bij onderzoek geen vreemde metalen te bevatten) alkalisch gemaakt, met heldere zwavelnatriumoplossing op het waterbad gedigereerd, doch leverde geen neerslag.

De oplossingen werden bereid door ruwe afweging van het zuivere antimoontrichloride en oplossing daarvan in zuiver zoutzuur van 1,12 spec. gew. bij 15°. De juiste samenstelling der ontstane oplossingen werd door elektrolyse in zwavelnatriumhoudende vloeistof volgens de voorschriften van NEUMANN [2]) bepaald.

4. Bij iedere proef werden twee zilvercoulometers in den stroomloop geschakeld; een vóór en een achter de serie antimoonoplossingen,

[1]) Daar in het antimoon van den handel veelal lood wordt gevonden, en het aequivalentgewicht van lood hooger is dan dat van antimoon, moest vooral de mogelijkheid, dat lood in de gebruikte materialen aanwezig kan zijn, buitengesloten worden.

[2]) Analytische Elektrolyse der Metalle Halle 1897. S. 145.

Hierbij namen we voorloopig als atoomgew. van Sb de waarde 120,0 aan; gelijk uit het volgende zal blijken, is de onzekerheid in het atoomgewicht *hier* van geen belang.

die aan de elektrolyse deelnamen. De coulometers bestonden uit platinaschalen (inhoud ± 200 cc.) welker binnenwand ruw was. Wij willen niet nalaten er op te wijzen, dat dergelijke schalen zich voor coulometrische bepalingen bij uitstek leenen, daar men een zeer belangrijk bedrag zilver er op neer kan slaan, waarbij de kans gering is, dat er sporen loslaten bij het uitwasschen der neerslagen. [1]) De neergeslagen hoeveelheid zilver varieerde dan ook bij onze proeven tusschen 25 en 50 gram, terwijl het bij de tot dusverre in gebruik zijnde gladde schalen moeilijk is, enkele grammen zonder verlies te hanteeren.

Als elektrolyt gebruikten wij 10 proc. of 15 proc. neutrale zilvernitraatoplossing; eenig verschil leveren deze oplossingen niet. De positieve zilverplaten waren gegoten van zilver, dat wij van Dr. Hoitsema, Controleur-generaal aan 's Rijks Munt alhier, ontvingen. In 100 gram van dit zilver konden wij bij nader onderzoek geen vreemde metalen ontdekken. De diameter der platen was $6^1/_2$ c.m., de dikte 4 m.m. Zij werden omgeven door een huisel van filtreerpapier (Schleicher en Schull). Iedere zilverplaat hing aan een dikken platinadraad. De coulometerschalen werden na vulling met de zilveroplossing bedekt met een glazen plaat, die in 't midden een opening had, waardoor de platinadraad gestoken werd.

Aan de isolatie van alle apparaten werd groote zorg besteed. De geleiddraden waren sterk geïsoleerd en werden zooveel mogelijk als luchtleidingen opgesteld. Iedere platinaschaal werd op een koperen plaat geplaatst, die op een glazen plaat stond; deze laatste werd door porseleinen isolatoren, welke als voeten dienst deden, gedragen.

Ter ruwe oriënteering was in de leiding van den stroom, die door 1 à 3 accumulatoren geleverd werd, een technische ampèremeter ingeschakeld.

5. De antimoonoplossingen welke aan elektrolyse werden onderworpen, bevonden zich in ruime bekerglazen (1 Liter) (*B* in fig. 1), waarin met behulp van glazen centrifugaalroerders (*R*) volgens Witt voortdurend kon worden geroerd. Een heeteluchtmotor van Heinrici hield alle roerders in beweging. De antimoonstaven, welke als positieve elektrode dienst deden, waren omgeven door een linnen lapje, met platinadraad op de staaf bevestigd of door glazen buizen, aan de onderzijde gesloten, waarin zich een groot aantal niet te kleine openingen (*O*, *O*, *O* . . .) bevonden (3 à 4 m.m.). De omhulling der

[1]) Vergelijk Kahle. Wied. Ann. 67, N.F. 1 (1899); Richards, Collins and Heimrod, Proc. American Acad. of Arts and Sciences XXXV, 123 (1899).

staven had ten doel het verspreiden van afrollende stukjes antimoon door de vloeistof te voorkomen.

Als negatieve elektrode gebruikten wij platinadraden (*P*) van ± 10 cm. lengte en 0.3 à 0.4 mm. dikte; zij werden aan de bovenzijde voorzien van een stukje glazen capillair (*C*), waarop een nummer was ingekrast.

Zoowel de antimoonstaven als de platinadraden werden aan koperen poolklemmen (*K*) bevestigd, die op glazen standaards (*S*) verschuifbaar waren. Ten einde verontreiniging der vloeistoffen door aanraking met koper te vermijden, bevond zich tusschen de poolklemmen en de daaraan opgehangen antimoon- (resp.) platinastaafjes een stuk platinadraad (*Pt*).

6. De gang der proeven was nu de volgende: Nadat de platinadraden gewogen waren, werden ze op hare plaats gebracht; de zilvercoulometers werden ingeschakeld en de stroom gesloten. In den aanvang mag de stroomsterkte slechts eenige honderdsten Ampère bedragen; overschrijdt men dit bedrag, dan heeft er waterstofontwikkeling in plaats van antimoonafscheiding plaats. Had het neerslag op de platinadraden een zeker bedrag bereikt, was m. a. w. het oppervlak grooter geworden, dan werd de stroomsterkte verhoogd en langzaam op ± 0.3 Ampère gebracht.

Na afloop der elektrolyse werden de staven met verdund wijnsteenzuur (± 12%) afgespoeld [1]), met water, alkohol, aether nagewasschen en boven zwavelzuur in een exsiccator gedroogd.

Ter bepaling der hoeveelheid antimoon, die door den stroom was afgescheiden, werd nu de volgende weg ingeslagen [2]):

De staaf werd in een buis van moeilijk smeltbaar Jena-glas gebracht, die aan eene zijde gesloten was. (Lengte der buis 30 cm., diameter 1 cm.). Deze buis was van te voren gereinigd en onder sterke verhitting in een stroom van drooge lucht (drooging over H_2SO_4 en P_2O_5) gedroogd, daarna gewogen. Nu werd de antimoonstaaf gewogen, daarna (ter kontrole) de buis met de staaf erin.

De lucht werd nu uit de buis verdreven door inleiden van een langdurigen stroom koolzuur, dat over zwavelzuur en phosphorpentoxyde was gedroogd. Daarna werd de buis (*explosie-buis*) met een goed sluitende caoutchouc stop gesloten en gestoken in een metaalkoeler van kompositiebuis, op de wijze als in fig. 2 is voorgesteld. Deze koeler werd aan de waterleiding verbonden.

[1]) Door een afzonderlijke proef hadden wij ons er van overtuigd, dat hierdoor geen merkbare gewichtsverandering intrad.

[2]) Nadere bijzonderheden omtrent deze methode zullen in de verhandeling door Dr. Ringer en mij gegeven worden. (Cohen).

Schudt men de buis even, dan treedt er ontploffing van het explosieve antimonium in. De buis wordt daarna op de plaats, waar het staafje ligt, met een driebrander sterk verhit; het ontwijkende $SbCl_3$ kondenseert op den koelen wand der buis tot een helder witte massa. Men zet de verhitting voort, totdat het antimonium geheel gesmolten is, en laat dan langzaam bekoelen. Hierna opent men de buis, verwijdert het $SbCl_3$ door uitspoelen met een mengsel van absoluten alkohol en aether (3 : 1), wascht met aether na en droogt onder verwarming en inleiden van een stroom lucht, die op de boven beschreven wijze is gedroogd.

Daarna wordt de buis met den antimoonregulus gewogen.

Dat de explosiebuis bij de verhitting en daaropvolgende behandeling geen gewichtsverandering ondergaat, werd door een voorafgaand onderzoek vastgesteld. Zoo werd b. v. gevonden, dat terwijl een explosiebuis vóór het onderzoek 29.6614 gram woog, dit gewicht nà 't onderzoek (na reiniging met salpeterzuur-wijnsteenzuur en drooging) 29.6610 gram bedroeg.

Als voorbeeld worde hier één der proeven uitvoeriger weergegeven, terwijl wij van de andere metingen het resultaat in een tabel vereenigen.

Elektrolyse van een 15.6 proc. $SbCl_3$ oplossing.

Zilvercoulometer N°. 1.

gewicht platinaschaal + zilver	73.1920	gram
" "	36.7310	"
gew. zilver	34.4610	gram

Zilvercoulometer N°. 2.

gewicht platinaschaal + zilver	71.4530	gram
" "	34.9902	"
gew. zilver	36.4628	gram

gewicht explosiebuis + regulus + platinadraad	55.0281	gram
" "	41.0780	"
gew. regulus + platinadraad	13.9501	gram
gew. platinadraad	0.2696	"
gew. regulus	13.6805	gram

Hieruit berekent men het aequivalentgewicht van het antimonium op

$$\frac{107.93}{36.4628} \times 13.6805 = \mathbf{40.49}.$$

In de volgende tabel zijn de aldus verkregen resultaten vereenigd.

Grammen $SbCl_3$ in 100 grammen oplossing.	Gewicht van den antimoonregulus in grammen.	Gewicht Zilver in den Coulometer in grammen.		Aequivalentgewicht van het Antimonium.	Atoomgewicht van het Antimonium.
		N°. 1.	N°. 2.		
2.3	16.8747	45.2069	45.2019	40.28	120.87
2.3	14.5914	39.0805	39.0816	40.29	
3.1	18.7961	50.3791	50.3860	40.26	120.78 [1])
5.0	16.9175	45.2019	45.2069	40.38	121.47
5.0	14.6298	39.0805	39.0816	40.39	
5.3	18.8627	50.3791	50.3860	40.40	
5.3	12.6206	33.7224	33.7203	40.38	121.20
5.3	15.0054	40.0810	40.0794	40.41	
14.4	13.1219	34.9633	34.9680	40.49	
14.4	18.8881	50.3791	50.3860	40.46	121.41
14.4	12.6470	33.7224	33.7203	40.47	
15.6	9.5049	25.3416	25.3407	40.48	
15.6	13.6805	36.4640	36.4628	40.49	121.47
15.6	13.6803	36.4610	36.4628	40.49	
18.8	13.5984	36.2088	36.2094	40.53	121.59
18.8	13.8618	36.9531	36.9566	40.53	
52.2	14.6212	38.9046	38.9098	40.56	121.71
52.2	15.0689	40.0810	40.0794	40.58	
55.7	13.7122	36.4610	36.4628	40.58	121.77
55.7	14.7014	39.0805	39.0816	40.59	
83.3	13.6305	36.2088	36.2094	40.63	
83.3	14.9424	—	39.6998	40.61	121.89
83.3	13.8998	36.9531	36.9566	40.64	

[1]) Deze uitkomst is beslist te laag, doordien er bij het afwasschen een spoor antimoon verloren ging.

Uit deze tabel zien wij, dat het gevonden atoomgewicht bij toename der koncentratie der $SbCl_3$ oplossingen toeneemt en zich tusschen de koncentraties 2.3—83.3 proc. tusschen de grenzen 120.87—121.89 beweegt.

Hieruit blijkt wel ten duidelijkste, dat men door elektrolyse van antimoontrichlorideoplossingen niet tot de vaststelling van het atoomgewicht van het antimoon kan geraken en dat de waarden, door POPPER gevonden, en aan welke door OSTWALD[1]) bij de berekening van het atoomgewicht gelijke waarde wordt toegekend als aan die van SCHNEIDER, COOKE en BONGARTZ, geheel toevallige zijn, afhankelijk van de koncentratie der gebruikte oplossingen.

Tevens blijkt uit 't bovenstaande, dat hier nog onbekende elektrolytische of chemische omzettingen een rol spelen, die nog opgehelderd dient te worden en welke voor de kennis van het ontstaan en de samenstelling van het zoo merkwaardig explosief antimonium van groot gewicht moet worden geacht.

Wij hopen binnen kort op deze omzettingen terug te komen.

Lab. der Universiteit voor Algem. en Anorganische Chemie.

UTRECHT, Februari 1903.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt, namens den Heer J. D. VAN DER WAALS Jr., eene mededeeling aan over: *„De veranderlijkheid met de dichtheid van de grootheid b uit de toestandsvergelijking"*.

§ 1. Op verschillende wijze is aangetoond, dat de invloed van de uitgebreidheid van het molecuul op den vorm van de toestandsvergelijking voor het geval van volkomen harde en veerkrachtige bolvormige moleculen bij eerste benadering juist in rekening wordt gebracht, door het volume V, waarin het gas[2]) zich bevindt, te verminderen met vier maal het volume der moleculen. Noemen wij een bol, concentrisch met een molecuul en met een straal 2σ (waarin σ den straal van het molecuul voorstelt) een afstandsspheer, dan kunnen wij ook zeggen, dat wij V moeten verminderen met de helft van den gezamenlijken inhoud der afstandsspheren, welke grootheid gewoonlijk door b, of, let men op de veranderlijkheid der correctie

[1]) Lehrbuch der allgemeinen Chemie I, 53 (1891).

[2]) Ik schrijf alleen „gas"; wij mogen namelijk de formule niet op een vloeistof toepassen, zonder nog verdere benaderde termen dan die, waarover hier sprake zal zijn, in te voeren.

tengevolge van verandering in dichtheid, door b_∞ wordt voorgesteld. Deze uitkomst is langs verschillende wegen afgeleid, die alle tot een overeenstemmend resultaat leidden zoodat aan de juistheid ervan wel geen redelijke twijfel kan bestaan.

Men zou hier licht uit afleiden, dat men nu ook den invloed bij tweede benadering juist in rekening bracht, door van V af te trekken de helft van het volume door de afstandsspheren werkelijk ingenomen, waarbij een sector, gemeenschappelijk aan twee afstandsspheren slechts één keer wordt in rekening gebracht, of met andere woorden, door $b_\varkappa$ te vervangen door $b_\infty - \Sigma S$, waar ΣS voorstelt de som van alle sectoren over welke twee afstandsspheren samenvallen. Op deze wijze is de correctie aangebracht door mijn vader [1]) terwijl door VAN LAAR [2]) een tweede correctieterm is berekend, uitgaande van een soortgelijke onderstelling. Ik zal mij hier echter bepalen tot de discussie van den eersten correctieterm, waarvoor mijn vader l. c. $\frac{17}{32}\frac{b_\infty^2}{V}$ vindt.

Over de vraag of de eerste correctieterm hierdoor met juistheid wordt weergegeven heerscht geen eenstemmigheid. BOLTZMANN [3]) vindt er volgens een geheel verschillende methode $\frac{3}{8}\frac{b_\infty^2}{V}$ voor. Ofschoon BOLTZMANN in zijn stuk in deze verslagen den wensch uitspreekt, dat zijn publicatie van deze afwijkende uitkomst tot een discussie zal aanleiding geven, waardoor dit twijfelachtige punt zou worden opgehelderd, is hier geen discussie op gevolgd, waardoor de quaestie definitief is uitgemaakt. Ik meen nu in staat te zijn aan te toonen, dat er voor het aanbrengen der correctie, die de waarde $\frac{17}{32}\frac{b_\infty^2}{V}$ levert, geen grond bestaat, terwijl ik tevens een redeneering zal aangeven, waardoor de term $\frac{3}{8}\frac{b_\infty^2}{V}$ op korter wijze kan worden afgeleid, dan door BOLTZMANN is geschied.

Om duidelijk in te zien, welke onderstelling wij moeten maken om tot den correctieterm $\frac{17}{32}\frac{b_\infty^2}{V}$ te geraken, doen wij het best uit te gaan van de viriaalvergelijking, zooals die door mijn vader is toegepast voor den uitwendigen druk en den druk der moleculaire

[1]) Deze Verslagen V , bl. 150 Oct. 1896.

[2]) „ „ VII, „ 350 Jan. 1899.

[3]) „ „ VII, „ 484 Maart 1899, en Vorlesungen über Gastheorie II, bl. 151.

attractie in „De continuïteit van den gas- en vloeistoftoestand", Hoofdstuk II en voor de bij botsing van twee moleculen optredende krachten in deze Verslagen VII bl. 160.

Vooraf wil ik er echter op wijzen, dat het niet noodzakelijk is de viriaalvergelijking toe te passen op een bepaalde hoeveelheid stof, die zich in een bepaald volume bevindt, ingesloten door een vasten wand, zooals meestal geschiedt. Wij kunnen die vergelijking even-goed toepassen op een gedeelte van een homogene phase, dat door een denkbeeldig scheidingsvlak van de omringende, in dezelfde phase verkeerende, stof is gescheiden. Binnen zulk een oppervlak zullen niet steeds *dezelfde* moleculen gevonden worden, maar wel mogen wij aannemen, dat er op twee verschillende tijdstippen t_1 en t_2 een even groot, of althans bij zeer hooge benadering even groot, aantal zich in zal bevinden en dat de uitdrukking $\Sigma m\dot{x}\frac{dx}{dt}$ eveneens op de tijdstippen t_1 en t_2 dezelfde waarde zal bezitten, zoodat wij mogen stellen

$$\frac{d}{dt}\Sigma m\dot{x}\frac{dx}{dt} = 0$$

benevens de overeenkomstige uitdrukking voor de y- en voor de z-coördinaten.

Hieruit is af te leiden:

$$\Sigma ms^2 = -\Sigma\left[x\frac{dm\dot{x}}{dt} + y\frac{dm\dot{y}}{dt} + z\frac{dm\dot{z}}{dt}\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A)$$

Zoo men het volume der moleculen tegen het volume, waarin zij bevat zijn, mag verwaarloozen, terwijl de moleculaire krachten zoo werken, dat zij binnen in de homogene phase gemiddeld nul opleveren, heeft het rechter lid alleen waarde aan de grens van het beschouwde volume en kan dus tot een oppervlakte-integraal worden teruggebracht.

Het linker lid dezer vergelijking is onafhankelijk van de omstandigheid, of de ruimte, die wij beschouwen, besloten is binnen een denkbeeldig oppervlak of binnen een vasten wand en is in het laatste geval ook geheel onafhankelijk van den aard van dien wand. Het rechter lid moet hiervan dus ook onafhankelijk zijn. In het geval van een vasten wand is $\frac{dm}{dt} = 0$, zoodat men het rechter lid kan schrijven:

$$-\int P' r\cos(n, r)\, do = 3\, P'V \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (B)$$

Hierin stelt r voor den voerstraal uit den oorsprong van het coördinaten-stelsel naar een punt van het oppervlak getrokken, do een element van dat oppervlak, $cos\,(n, r)$ den cosinus van den hoek tusschen den voerstraal en de normaal. P' is de kracht per oppervlakte-éénheid, die de moleculen tot omkeer dwingt, en kan gescheiden worden in den moleculairdrnk $\frac{a}{v^2}$ en den drnk van den wand p.

Voor het geval van een denkbeeldig scheidingsoppervlak is $\frac{dm.x}{dt}$ het bewegingsmoment in den zin der positieve x-as, dat door het oppervlak naar binnen wordt getransporteerd; naar buiten getransporteerd moment wordt negatief in rekening gebracht. Ook in dit geval is het rechter lid voor te stellen door de vergelijking (B), al stelt nu de letter P' geen feitelijk op de molecnlen werkende naar binnen gerichte kracht voor.

Mogen wij het werkelijk door de molecnlen ingenomen volume niet meer verwaarloozen, dan moet ook het viriaal van de bij de onderlinge botsingen der moleculen optredende krachten in aanmerking genomen worden. Stellen wij dit viriaal door I voor, dan neemt vergelijking (A) den volgenden vorm aan:

$$\Sigma ms^2 = -I - \int Pr\,cos\,(n, r)\,do = -I + 3PV.$$

Daar Σms^2 en I onafhankelijk zijn van den aard van het begrenzend oppervlak, kan ook P daarvan niet afhangen. P blijkt grooter te zijn dan P'; voor een wand wil dit zeggen, dat het aantal botsingen is vermeerderd tengevolge van de verkorting der weglengte; voor het denkbeeldig scheidingsvlak wil dit zeggen, dat het transport van moment is toegenomen, doordat bij botsingen tusschen twee moleculen, waarvan de middelpunten aan weerszijden van het scheidingsvlak liggen, het bewegingsmoment momentaan van het eene middelpunt naar het andere wordt overgeplaatst, en zich dus met oneindige snelheid voortbeweegt.

Maar in ieder geval waarborgt ons de wijze, waarop wij de grootheid P, die wij den druk kunnen achten voor te stellen, die in een gas- of vloeistofphase heerscht, hebben afgeleid, eendeels, dat deze grootheid onafhankelijk is van de gedaante of den aard van het vat, waarin de phase is besloten, maar anderdeels dat wij de grootheid P kunnen vinden door den druk na te gaan, die tegen een vlakken wand zou worden uitgeoefend, indien de molecnlen, met behoud van hun kinetische energie, elkander niet aantrokken, of ook, door bij

den, door elkander aantrekkende moleculen op een vlakken wand uitgeoefenden druk $\frac{a}{V^2}$ op te tellen.

De wijze, waarop het viriaal der bij onderlinge botsingen van moleculen optredende krachten door mijn vader is ingevoerd, is, dat wij aannemen, dat bij eerste benadering P ook den druk voorstelt, die op de afstandsspheren der moleculen wordt uitgeoefend, wat voor het viriaal $2\,Pb_\infty$ zon opleveren, welke uitkomst echter door 2 moet gedeeld worden, omdat wij zoo alle krachten dubbel hebben in rekening gebracht. Daar de afstandsspheren echter niet als stilstaande, vaste wanden zijn te beschouwen, maar als bewegende en bewegelijke wanden, is het misschien niet geheel overbodig afzonderlijk te bewijzen, dat zij inderdaad gemiddeld aan een druk P zijn onderworpen. Ik zal het afzonderlijk bewijs van deze stelling geven in § 2 van deze mededeeling.

De onderstelling, die nu ten grondslag ligt aan den correctieterm $\frac{17}{32}\frac{b_\infty^2}{V}$ is, dat wij hier het viriaal te groot hebben genomen, omdat sommige afstandsspheren gedeeltelijk binnen elkander vallen. Op die binnen elkander vallende deelen, die dus niet disponibel zijn voor botsingen met andere, dan de twee betrokken moleculen, zou een druk nul heerschen; op de buiten elkander vallende deelen een druk P, of, wat op hetzelfde neerkomt, de gemiddelde druk gedurende een tijd τ (en iedere druk, dien wij beschouwen, ook de druk P, kan niets anders zijn dan een gemiddelde gedurende een zekeren tijd τ) op een element do van een afstandsspheer uitgeoefend zou kleiner zijn dan P, daar dit element slechts een gedeelte van den tijd τ aan den druk P zou zijn blootgesteld, een ander gedeelte daarentegen een druk nul zou hebben ondervonden, doordat het zich binnen een afstandsspheer bevond en daardoor tegen botsingen beschermd was.

Tegen de op deze beschouwingen berustende berekeningen heb ik twee bezwaren.

Ten eerste wordt hierbij aangenomen, dat een deel van een afstandsspheer nooit een druk zou ondervinden, wanneer het zich binnen een afstandsspheer bevindt. Feitelijk is het omgekeerde het geval: om een druk te ondervinden moet een punt door een molecuul getroffen worden en zich dus binnen de afstandsspheer van dat molecuul bevinden; en een beschouwingswijze, waarbij binnen de afstandsspheren een kracht nul, daarbuiten een kracht P wordt aangenomen, is dus zeker niet letterlijk in overeenstemming met de werkelijkheid. Toch bevinden de binnen een afstandsspheer gelegen

punten zich in eenigszins andere omstandigheden wat den druk aangaat, dan punten daarbuiten. Hoe deze omstandigheden in aanmerking moeten genomen worden, is mij niet geheel duidelijk. Wij hebben dit echter ook niet noodig te weten om den correctieterm te vinden, zooals blijken kan uit mijn tweede bezwaar.

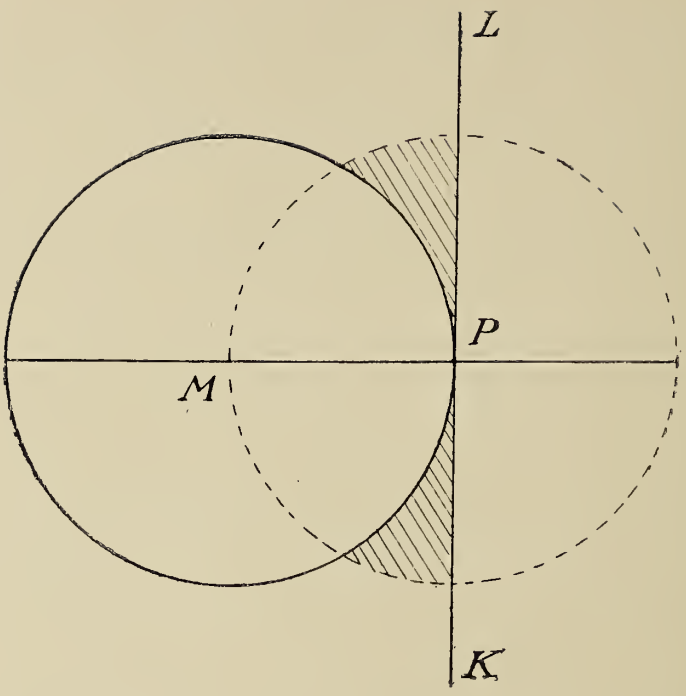
Ten tweede is over het hoofd gezien, dat niet alleen sommige punten van afstandsspheren binnen andere vallen, maar dat hetzelfde zich ook zal voordoen bij het grensvlak. Onverschillig of dit een denkbeeldig vlak of een vaste wand is [1]), steeds zal een gedeelte daarvan binnen afstandsspheren van moleculen vallen, en dus met evenveel (of evenweinig) recht moeten geacht worden aan den druk onttrokken te zijn. Moesten wij nu aannemen, dat gemiddeld $1/\lambda$ gedeelte van het grensvlak binnen de afstandsspheren viel en een druk nul ondervond, terwijl op het vrije oppervlak een zekere druk heerschte, dien wij P_1 zullen noemen, dan zou de grootheid P, krachtens de wijze, waarop zij is ingevoerd, de gemiddelde druk d. w. z. $\frac{\lambda-1}{\lambda} P_1$ voorstellen. Gaan wij nu na welk gedeelte van het totale oppervlak der afstandsspheren binnen andere afstandsspheren valt, en vinden wij daarvoor $1/\lambda_1$ dan zal ook de gemiddelde druk op een afstandsspheer $\frac{\lambda_1-1}{\lambda_1} P_1$ bedragen. Was hierin $\lambda = \lambda_1$, dan zou de gemiddelde druk op het begrenzend oppervlak en op de afstandsspheren gelijk zijn, en er zou geen correctie aan den term b_∞ moeten worden aangebracht.

Tot den correctieterm $\frac{17}{32}\frac{b_\infty^2}{V}$ komt men nu dàn, maar dan ook alleen, wanneer men aanneemt, dat op ieder vlakje, onverschillig of het een vaste wand of een denkbeeldig scheidingsvlak is, en of het vlak of gekromd is, en onverschillig of het zich binnen of buiten de afstandsspheren der moleculen bevindt, altijd de druk P heerscht, behalve dat hierop een uitzondering wordt gemaakt door de afstandsspheren, daar deze als zij binnen andere afstandsspheren vallen een kracht nul zouden ondervinden.

Of er inderdaad een correctie moet worden aangebracht zal dus daarvan afhangen, of λ_1 al of niet gelijk is aan λ. Dit kunnen wij op de volgende wijze nagaan.

Zij M in de figuur het middelpunt van een molecuul en stelle de cirkel met M als middelpunt beschreven de doorsnede van de

[1]) Wij moeten het viriaal eigenlijk niet integreeren over den wand zelf, maar over het vlak waarin de middelpunten der tegen den wand botsende moleculen zich bevinden, d. w. z. over een vlak op een afstand σ vóór den wand gelegen.



afstandsspheer (I) van dat molecuul met het vlak van teekening voor. Wij gaan nu na den gemiddelden druk, die gedurende een tijd τ wordt uitgeoefend op een vlakje do waarvan P het middelpunt is. Daartoe beschrijven wij om P een bol II met een straal 2σ en brengen ook het raakvlak LK aan.

Nu kunnen wij twee gevallen onderscheiden:

1°. De ruimte binnen bol II maar buiten bol I en links van het raakvlak (de doorsnede van de bedoelde ruimte met het vlak van teekening is in de figuur gearceerd voorgesteld) kan het middelpunt van een molecuul bevatten; in dit geval valt het punt P binnen de afstandsspheer van dat molecuul.

2°. De bedoelde ruimte kan geen middelpunt van een molecuul bevatten.

Noemen wij den tijd gedurende welken (tijdens het verloop van den tijd τ) het eerste geval zich voordoet $\frac{\tau}{\mu}$, dien gedurende welken het tweede geval zich voordoet $\frac{\mu-1}{\mu}\tau$. Gedurende den tijd $\frac{\mu-1}{\mu}\tau$ bevindt het vlakje do zich geheel in dezelfde omstandigheden als een element van een vlakken wand, en ondervindt het dus

gemiddeld den druk P. Deze druk P wordt ons geleverd door de viriaalvergelijking en wij behoeven dus om hem te bepalen niet uit te maken of de beschouwingen, tengevolge waarvan wij P gelijk vonden aan $\frac{\lambda-1}{\lambda} P_1$ juist zijn of niet. Maar wanneer het 1e. geval zich voordoet, dus gedurende den tijd $\frac{\tau}{\mu}$, mogen wij zeker aannemen, dat do geen druk ondervindt. De gemiddelde druk op do is dus $\frac{\mu-1}{\mu} P$.

Bij eerste benadering kunnen wij μ vinden door het volume v van de gearceerde ruimte te bepalen en aan te nemen, dat de kans, dat een bepaald molecuul binnen die ruimte ligt wordt voorgesteld door $\frac{v}{V}$. Zij het totale aantal moleculen n, dan is dus de kans, dat de gearceerde ruimte een molecuul bevat $n \frac{v}{V}$. Gemiddeld zal de waarde van $1/\mu$ gelijk zijn aan deze kans, dus $1/\mu = n \frac{v}{V}$.

Een eenvoudige berekening geeft voor v de waarde $\frac{1}{4} \pi r^3$ waar $r = 2\sigma =$ den straal van de afstandsspheer, zoodat

$$1/\mu = n \frac{\frac{1}{4} \pi r^3}{V} = \frac{3}{8} \frac{b_\infty}{V}.$$

Het inwendig viriaal I wordt dus $3 P b_\infty \left(1 - \frac{3}{8} \frac{b_\infty}{V}\right)$ en vergelijking (A) neemt den vorm aan:

$$1/3 \Sigma m s^2 = P V - P b_\infty \left(1 - \frac{3}{8} \frac{b_\infty}{V}\right) = P\left(V - b_\infty + \frac{3}{8} \frac{b_\infty^2}{V}\right).$$

§ 2. Daar het mij niet bekend is, dat de onderstelling, waarvan ik ben uitgegaan — namelijk dat wij mogen aannemen, dat op de afstandsspheren een druk heerscht, die bij eerste benadering gelijk is aan P, — wel eens nadrukkelijk zou zijn aangetoond, wil ik het bewijs van die stelling hier laten volgen. De druk P toch is o. a. te beschouwen als de druk die, afgezien van den moleculair druk op een vasten stilstaanden wand wordt uitgeoefend. De afstandsspheren vormen echter volstrekt geen vasten, stilstaanden wand. Tengevolge van hun beweging wordt hun botsingsaantal vergroot,

terwijl tevens bij de botsingen de kracht evenredig is aan de relatieve beweging der moleculen, die gemiddeld grooter is dan de beweging van elk molecuul afzonderlijk.

Deze twee omstandigheden zouden ertoe leiden aan te nemen, dat de druk op de afstandsspheren grooter dan P zou zijn.

Aan den anderen kant is de impulsie van een molecuul, met een snelheid s normaal tegen een stilstaanden vasten wand botsende, $2\,m\,s$. Botst het molecuul echter met de snelheid s centraal tegen een ander stilstaand molecuul met gelijke massa, dan zal het eerste molecuul tot stilstand komen en het tweede de snelheid s verkrijgen, waarbij de impulsie slechts ms bedraagt.

Deze omstandigheid zou ertoe leiden den druk op een afstandsspheer geringer dat P te verwachten.

De volgende eenvoudige berekening kan volstaan om aan te toonen, dat deze invloeden elkander opheffen en dat de op de afstandsspheren inderdaad uitgeoefende druk gelijk is aan P, tenminste voor het geval, dat wij het volume der moleculen mogen verwaarloozen ten opzichte van het volume, waarin zij bevat zijn.

Denken wij ons twee moleculen I en II met gelijke massa. Voor mengsels, dus voor moleculen met ongelijke massa, zou dezelfde stelling ook gemakkelijk zijn te bewijzen, maar ik zal mij tot gelijksoortige moleculen bepalen. De snelheden der moleculen zijn s en s_1 en de snelheidscomponenten u, v, w en u_1, v_1, w_1, terwijl de kans voor het voorkomen van moleculen met die snelheidscomponenten door $F(u, v, w)$ en $F(u_1, v_1, w_1)$ zal worden voorgesteld. Noemen wij de relatieve snelheid s_r, dan is

$$s_r^2 = (u-u_1)^2 + (v-v_1)^2 + (w-w_1)^2.$$

Nemen wij de richting van s_r als as voor een bolcoördinatenstelsel, waarbij wij den breedtehoek φ, den lengtehoek ψ noemen, dan zal een oppervlakte-element van de afstandsspheer van molecuul I voorgesteld worden door: $r^2 \sin\varphi\, d\varphi d\psi$. Het aantal malen, dat zulk een oppervlakte-element per tijdseenheid door een molecuul van groep II wordt getroffen, is:

$$F(u, v, w)\, F(u_1, v_1, w_1)\, du\, dv\, dw\, du_1\, dv_1\, dw_1\, s_r\, r^2 \sin\varphi \cos\varphi\, d\varphi\, d\psi.$$

Bij zulk een botsing wordt niet de geheele relatieve snelheid s_r van teeken omgekeerd, maar slechts de component loodrecht op het botsingsraakvlak, zoodat de impulsie bedraagt $m\, s_r \cos\varphi$.

De totale impulsie der beschouwde botsingen is dus:

$$F(u, v, w)\, F(u_1, v_1, w_1)\, du\, dv\, dw\, du_1\, dv_1\, dw_1\, s_r^2\, r^2 \sin\varphi \cos^2\varphi\, d\varphi\, d\psi.$$

De achtvoudige integraal van deze uitdrukking levert den totalen druk op de gezamenlijke afstandsspheren uitgeoefend. Nu is:

$$\iint r^2 \sin\varphi \cos^2\varphi \, d\varphi \, d\psi = \frac{2}{3}\pi r^2$$

als men voor ψ tusschen 0 en 2π, voor φ tusschen 0 en $\frac{1}{2}\pi$ integreert, wat moet geschieden, daar die deelen van de afstandsspheer van molecuul τ, waarvoor $\varphi > \frac{1}{2}\pi$ bij de gegeven s_r niet getroffen kunnen worden. Schrijven wij nu voor s_r^2 in de plaats $s^2 + s_1^2$, wat wij mogen doen, daar de termen met $s\, s_1 \cos(s, s_1)$ gemiddeld nul zullen opleveren, dan kunnen wij voor den term met s^2 de integratie naar du_1, dv_1 en dw_1 dadelijk uitvoeren, en krijgen:

$$\int F(u_1, v_1, w_1)\, du_1\, dv_1\, dw_1 = n\,.$$

Voor den term met s_1^2 daarentegen kunnen wij de integratie naar du, dv en dw dadelijk uitvoeren, en krijgen:

$$\int F(u, v, w)\, du\, dv\, dw = n.$$

Zoo krijgen wij:

$$\frac{2}{3}\pi r^2 n \left[\int m s^2 F(u, v, w)\, du\, dv\, dw + \int m s_1^2 F(u_1, v_1, w_1)\, du_1\, dv_1\, dw_1\right].$$

Deze twee integralen leveren ieder $n\,\overline{m s^2}$, waar $\overline{m s^2}$ tweemaal de gemiddelde levende kracht van een molecuul voorstelt. Zoo vinden wij voor de totale kracht op de afstandsspheren:

$$\frac{4}{3}\pi r^2 n^2 \overline{m s^2}$$

en als wij deze grootheid door het totale oppervlak $4\pi r^2 n$ deelen krijgen wij den gemiddelden druk:

$$\frac{1}{3} n \overline{m s^2}$$

wat overeenkomt met den druk, die op een stilstaanden wand wordt uitgeoefend.

Bij het berekenen van de botsingskans is hier de invloed van de uitgebreidheid van het molecuul niet in aanmerking genomen evenmin als de onderlinge attractie der moleculen. Het is dus duidelijk, dat wij slechts een eerste benadering hebben verkregen.

Natuurkunde. — De Heer JULIUS doet eene mededeeling over: *„Eigenaardigheden en veranderingen van de Fraunhofersche lijnen verklaard uit anomale dispersie van het zonlicht in de corona."*

Voornamelijk door de onderzoekingen van JEWELL over het samenvallen van Fraunhofersche lijnen met emissielijnen van metalen [1]) is de aandacht gevestigd op het feit, dat het zonnespectrum niet standvastig is. Hierbij heeft men niet op het oog de afwijkingen die zich voordoen in het spectrum van vlekken of van fakkels en die dus betrekking hebben op storingen in relatief kleine gedeelten van het zonnelichaam, maar afwijkingen welke het g e m i d d e l d e zonlicht vertoont, zooals men het waarneemt wanneer de spleet verlicht wordt door een lange strook van een niet volmaakt scherp zonnebeeld. Overeenkomstig het principe van DOPPLER zijn dan natuurlijk lijnverschuivingen te verwachten als gevolg van de aswenteling der zon, van de aswenteling der aarde en van de verandering die de afstand tusschen de aarde en de zon ondergaat wegens de excentriciteit der aardbaan. Maar wanneer met al deze omstandigheden reeds rekening is gehouden, blijven er nog onregelmatigheden over.

Vooreerst namelijk heeft JEWELL opgemerkt dat sommige Fraunhofersche lijnen wèl, andere niet nauwkeurig samenvallen met emissielijnen van het booglicht-spectrum der elementen, en dat de verschuivingen verschillend zijn niet alleen voor lijnen van verschillende elementen, maar ook voor de lijnen van eenzelfde element. Bovendien vond hij de verplaatsingen van bepaalde lijnen wel eens anders op het eene stel fotografische platen dan op een ander stel, dat op een anderen tijd genomen was. Ook de intensiteit van sommige lijnen bleek nu en dan wijziging te ondergaan.

JEWELL verklaart deze verschijnselen met behulp van zekere onderstellingen omtrent dichtheid, drukking en temperatuur van de absorbeerende en emitteerende gassen in de verschillende lagen der zonneatmosfeer, en voorts uit veranderlijke snelheden waarmede de gassen opstijgen en nederdalen.

Het abnormale zonnespectrum van HALE.

Zeer veel grooter dan de bovenbedoelde afwijkingen zijn die, welke

[1]) L. E. JEWELL, „The coincidence of solar and metallic lines. A study of the appearance of lines in the spectra of the electric arc and the sun." Astroph. Journ. III p. 89—113, 1896. Dezelfde, „Spectroscopic notes. Absolute wave-lengths, spectroscopic determinations of motions in the line of sight, and other related subjects." Astroph. Journ. XI p. 234—240, 1900.

aangetroffen werden in een „abnormaal" zonnespectrum, onlangs beschreven door George E. Hale. [1])

Dit hoogst merkwaardige spectrum was reeds in Februari 1894 bij toeval fotografisch vastgelegd in een reeks van opnamen, die slechts ten doel hadden eigenaardigheden van het rooster te onderzoeken. Eerst eenige maanden later merkte men op, dat een zeer buitengewoon verschijnsel was gefotografeerd. Hale heeft lang geaarzeld eer hij deze toevallige ontdekking publiceerde. Aan verscheidene spectroscopisten werden afdrukken van de plaat gezonden met het verzoek om zoo mogelijk eenige verklaring te geven, die de oorzaak van het zonderlinge verschijnsel wellicht elders dan op de zon zelve mocht plaatsen. Een dergelijke verklaring kwam niet in; de spectra werden dus nauwkeurig gemeten en, zonder verklaring, beschreven.

Op éénzelfde plaat waren achtereenvolgens 12 opnamen gedaan in het spectrum 3e orde van een vlak rooster. Een zonnebeeld van 51 mm. was zóó ingesteld, dat het beeld van een zonnevlek juist op de spleet viel. De lengte van de spleet (6.5 mm.) besloeg ongeveer $^1/_8$ van de middellijn van 't zonnebeeld.

De eerste opnamen vertoonen het normale zonnespectrum, zonder aanmerkelijke afwijkingen. Daarna kwam de storing, die in het achtste spectrum haar hoogtepunt bereikte en in de laatste vier spectra weer snel verminderde. Hale geeft reproducties van vier spectra onder elkander, zich alle uitstrekkende van λ 3812 tot λ 4132. N°. 1 is genomen vóór de storing; N°. 2 is het meest abnormale spectrum; N°. 3 wordt door Hale genoemd het „intermediate" spectrum; het werd verkregen enkele oogenblikken na het abnormale. N°. 4 eindelijk is weer het normale zonnespectrum, gefotografeerd op een anderen dag en op een andere plaat. Nos. 1, 2 en 3 vertoonen alle een donkeren band door het geheele spectrum, beantwoordend aan de zonnevlek die op de spleet was geprojecteerd.

In het abnormale spectrum komen nu in hoofdzaak de volgende afwijkingen voor:

1°. De band van de vlek is er veel zwakker dan in de spectra die vóór en na de storing werden gefotografeerd.

2°. Van een groot aantal Fraunhofersche lijnen is de intensiteit of de breedte s t e r k v e r m i n d e r d. Het meest valt dit in het oog bij de breede, donkere calciumbanden H en K en bij de waterstoflijn Hδ, die in het abnormale spectrum bijna geheel ontbreken.

3°. Andere Fraunhofersche lijnen daarentegen bezitten in dit spectrum een buitengewoon g r o o t e intensiteit.

[1]) George E. Hale. Solar research at the Yerkes Observatory". Astroph. Journ. XVI p. 211—233, 1902.

4°. Van vele lijnen is de plaats min of meer gewijzigd.

Bij het „intermediate" spectrum vindt men deze eigenaardigheden meerendeels in geringere mate terug, zoodat het inderdaad een overgang vormt van het abnormale naar het normale zonnespectrum.

Deze wonderlijk ingewikkelde storing was niet beperkt tot licht, komende van een betrekkelijk klein deel der zonneschijf, bijv. van de onmiddellijke omgeving eener vlek; immers zij vertoonde zich over de geheele breedte van het spectrum zoo goed als gelijkmatig, en gold dus op dezelfde wijze voor al het licht dat tot ons kwam van een zeer groot gedeelte der zon.

De tijdstippen der 12 exposities en de juiste datum waren niet genoteerd; doch er bestonden voldoende aanwijzingen voor de meening, dat het geheele storingsproces slechts uiterst kort geduurd heeft.

Hale noemt het verschijnsel: „a remarkable disturbance of the reversing layer." Maar is het niet haast onmogelijk zich voor te stellen, dat een betrekkelijk dunne laag in de zonneatmosfeer plotseling en gelijktijdig over een groot gedeelte van de zon een zoo ingrijpende wijziging zou hebben ondergaan, dat haar absorbeerend en uitstralend vermogen in sommige deelen van het spectrum tijdelijk zoo goed als onherkenbaar werden?

Ik heb daarom gemeend, de oorzaak van het verschijnsel te moeten zoeken ergens op den weg, dien het licht te doorloopen heeft van de zon naar de aarde. Indien zich op dezen weg middenstoffen bevinden, die anomale dispersie veroorzaken, zal de samenstelling van den lichtbundel gewijzigd worden.

Zooals vroeger door mij werd aangetoond [1]) kan men de eigenschappen van het chromosfeerlicht verklaren uit de onderstelling, dat dit licht door anomale dispersie is afgezonderd uit het fotosfeerlicht. Het chromosfeerspectrum leert ons dus, naar die opvatting, de lichtsoorten kennen van welke de banen in de zonneatmosfeer betrekkelijk sterk gekromd zijn. Daarom kwam mij de verwachting niet ongegrond voor, dat deze zelfde stralensoorten ook een bijzondere rol zouden spelen in het abnormale zonnespectrum van Hale.

Om de zaak zoo onbevooroordeeld mogelijk te onderzoeken teekende ik eerst, zonder de tabel van Hale of een tabel van chromosfeerlijnen te raadplegen, op de reproductie der spectra in het Astrophysical Journal een aantal lijnen aan, die mij terstond in het oog vielen als v e r z w a k t in het abnormale spectrum. Door vergelijking met een fotografischen atlas van het normale zonnespectrum (van

[1]) Verslagen Natuurk. Afd. Dl. VIII, p. 510—523; Dl. X, p. 178—186; Dl. XI, p. 126—135.

GEORGE HIGGS) lieten zich daarna gemakkelijk de golflengten der uitgekozen lijnen aflezen; men vindt ze in de eerste kolom van tabel I.

TABEL I.

Lijnen wier intensiteit in het abnormale spectrum geringer is dan in het normale.

	Golflengte	Intensiteit				Elementen	Opmerkingen.
		normaal (ROWLAND)	„inter-mediate" (HALE)	abnormaal (HALE)	Chromo-sfeer (LOCKYER)		
	3871.4				4	*C*	Niet opgenomen in de lijst van HALE, doch op de reproductie duidelijk verzwakt.
	3872.6				4	*Fe*	
	3874.09	4	9	—	2 (?)	*Fe*	
	3878.47	22	25	—	3 3	*Fe, Fe*	$\lambda = 3878.15$ en $\lambda = 3878.72$ HALE geeft op *Fe, Mn.*
H_γ	3889.05	?	15	—	8	*H*	
	3895.80	7	12	—	3	*Fe*	
	3899.30	5	4	—	2	*V* ?	
	3903.09	10	12	—	2—3	*Fe*	
	3905.66	12	20	—	2	*Cr, Si*	
	3906.70	14	—	4	2	*Fe*	
	3913.63	9	7	—	6	*Ti*	
	3914.49	7	8	5*		*Ti*	De met een * geteekende intensiteitswaarden zijn zeer waarschijnlijk te hoog geschat. Men zie de noot op blz. 654.
	3916.54	3	—	4*	3	*V*	
	3920.41	10	10*	10*	3	*Fe*	
	3923.05	12	12*	12*	3	*Fe*	
K	3933.82				10	*Ca*	
	3944.16	15	15*	12*	5	*Al*	
	3948.91	13	15	—	3	*Fe*	
	3950.10	5	—	2	3	*Fe*	
	3953.02	17	15	—		*Fe*, etc.	
	3958.35	5	8	—	4	*Ti*	
	3961 67	20	20	—	6	*Al*	
H	3968.63	(700)	7	7	10	*Ca*	
H_ε	3970.18	7	8	—	10	*H*	
	3977.89	6	8	—	2	*Fe*	
	3986.90	6	8	—			
	3998.78	4	4	4*	4	*T*	
	4012.50	5	4	5*	5—6	*Ti*, etc.	
	4033.22	7	12	3	3—4	*Mn, Fe*	
	4034.64	6	10	—	3—4	*Mn, Fe*	
	4045.98	30	30	5	7	*Fe*	
	4063.76	20	20	—	6—7	*Fe*	
	4071.91	15	15	15*	6	*Fe*	
	4077.88	8	10	7*	10	*Sr*	
H_δ	4102 00	40	7	—	10	*H*	

In de tweede, derde en vierde kolom zijn opgenomen de intensiteiten dezer lijnen in het normale, het „intermediate" en het abnormale spectrum zooals die door HALE worden opgegeven (voor het normale spectrum ontleend aan de tabellen van ROWLAND, voor de beide andere aan schattingen van MR. ADAMS). HALE zegt uitdrukkelijk, dat de schatting der intensiteiten in ieder spectrum afzonderlijk geschiedde, dus zonder de spectra met elkander te vergelijken [1]). De vijfde kolom geeft aan, met welke intensiteit correspondeerende lijnen door LOCKYER gevonden zijn in het chromosfeerspectrum, verkregen bij de eclips van 1898, te Viziadrug [2]); in de zesde kolom eindelijk vindt men de absorbeerende stoffen.

Op dergelijke wijze werd tabel II samengesteld; daarin zijn

TABEL II.

Lijnen wier intensiteit in het abnormale spectrum grooter is dan in het normale.

Golflengte	Intensiteit. normaal (ROWLAND)	Intensiteit. „intermediate" (HALE)	Intensiteit. abnormaal (HALE)	Intensiteit. Chromosfeer (LOCKYER)	Elementen.	Opmerkingen.
3921.86	4	—	20		*Zr. Mn.*	
3927.77	—	—	25		?	
3930.45	8	15	28	3–4	*Fe*	
3937.39	—	—	10		?	
3940.25	—	7	12		?	
3950.50	2	—	13		*Y*	
3962.29	3	—	11		*Fe*?	
3973.77	6	—	15	2 ?	*Ni,Zr,Fe,Cu*	
3981.92	4	13	30	6	*Ti, Fe*	Volgens de tabel van HUMPHREYS (eclips 1901) komt deze lijn *niet* voor in de chromosfeer.
3992.97	3	4	10		*V, Cr.*	
3996.80	—	—	9		?	
4013.90	8	12	15		*Ti, Fe*	
4014.67	5	9	20		*Fe*	
4023.38	—	—	10		?	
4033.77	2	3	15		*Mn*	
4040.79	3	6	20	4	*Fe*	
4044.09	5	20	15		*Fe*	

[1]) Bij het uitkiezen der lijnen, die mij voorkwamen verzwakt te zijn in het abnormale spectrum, heb ik natuurlijk wél de drie spectra onderling vergeleken. Het gevolg daarvan is, dat in mijne tabel sommige lijnen voorkomen, waarvan door HALE de intensiteit in 't abnormale spectrum niet als verminderd is opgegeven.

[2]) LOCKYER, CHRISHOLM-BATTEN and PEDLER. „Total Eclipse of the Sun, January 22, 1898. — Observations at Viziadrug," Phil. Trans., A, vol. 197, p. 151—227, 1901.

vereenigd de lijnen, die op de reproductie het duidelijkst den indruk maakten van versterkt te zijn in het abnormale spectrum.

Het resultaat is niet twijfelachtig. De verzwakte lijnen zijn bijna zonder uitzondering chromosfeerlijnen; van de versterkte lijnen komen in het chromosfeerspectrum de meeste in het geheel niet voor.

De sterkte der chromosfeerlijnen is door LOCKYER uitgedrukt met behulp van de getallen 1 tot 10. Nemen wij nu in aanmerking, dat door hem aan *verreweg* de meeste chromosfeerlijnen de intensiteiten 1 of 2 worden toegekend, dan blijkt uit onze tabel, dat de beschouwing van het abnormale zonnespectrum ons in de gelegenheid heeft gesteld, *sterke* chromosfeerlijnen uit te kiezen. Van toeval kan hier moeilijk sprake zijn. Ongetwijfeld moeten dus voor deze beide verschijnselen — de verzwakking van Fraunhofersche lijnen in het abnormale spectrum en den oorsprong van het chromosfeerspectrum — onderling samenhangende verklaringen worden gegeven.

Daarentegen schijnt de versterking van lijnen in het abnormale spectrum niet in een zoo onmiddellijk verband te staan met de samenstelling van het chromosfeerspectrum.

Wanneer onze voorstelling juist is, dat het chromosfeerlicht door sterke straalkromming afgescheiden is uit het „witte" licht der diepere lagen, dan moeten in normale omstandigheden die afgeweken stralensoorten ook met geringere intensiteit in het spectrum der zonneschijf worden aangetroffen [1]). Die Fraunhofersche lijnen welke met chromosfeerlijnen correspondeeren, zullen dus in het gewone zonnespectrum een eenigszins verduisterden achtergrond bezitten. Het bedrag der lichtvermindering op verschillende afstanden van een

---

[1]) Men zou kunnen meenen, dat de stralen die het chromosfeerlicht vormen slechts behoeven te ontbreken in het spectrum van den rand en niet in dat van het middelste gedeelte der zonneschijf. Eenvoudige overwegingen echter, waartoe men gemakkelijk komt bij het beschouwen van Fig. 4 in mijne mededeeling van Febr. 1900 (Versl. Natuurk. Afd. Dl. VIII, p. 516), doen ons inzien dat het voor ons zichtbare chromosfeerlicht zijn oorsprong gedeeltelijk zeer goed hebben kan zelfs in punten der zon, welke diametraal tegenover de aarde gelegen zijn. Het chromosfeerlicht, dat de aarde treft, kan afkomstig zijn uit elk punt der kritische sfeer. Voor het grootste deel zal het wel komen uit de van ons afgekeerde helft der zon. Maar dan levert de naar ons toegekeerde helft het chromosfeerlicht, dat naar andere streken des hemels wordt uitgezonden, en dit licht ontbreekt natuurlijk in het spectrum der zonneschijf. — (Er is aanleiding om te vermoeden, dat in richtingen die groote hoeken maken met den zonsaequator gemiddeld meer chromosfeerlicht wordt uitgezonden dan naar de aequatoriale streken, waarin de aarde zich steeds bevindt).

bepaalde absorptielijn hangt natuurlijk samen met den vorm der dispersiekromme nabij die lijn; terwijl de gemiddelde duisterheid in de verschillende deelen van den zacht uitvloeienden achtergrond bovendien bepaald wordt 1° door de hoeveelheid der stof die de anomale dispersie veroorzaakt en 2° door den graad en de hoofdrichtingen der dichtheidsverschillen in de stofmassa's, waardoor het licht zich voortplant, dus in 't algemeen door de „werkzaamheid" van de zon. [1])

Wij onderscheiden alzoo twee oorzaken voor het ontstaan der donkere lijnen in het zonnespectrum: werkelijke absorptie van die golven, welke volkomen beantwoorden aan de perioden, eigen aan de doorstraalde middenstoffen, en verstrooiing (door sterkere straalkromming) [2]) van het nabijrige licht.

Waar in de middenstof groote dichtheidsverschillen bestaan, zal de bedoelde verstrooiing zich sterk doen gevoelen; zóó kan de verbreeding der meeste Fraunhofersche lijnen in het spectrum van zonnevlekken worden verklaard.

Maar verstrooid licht is niet weg; de afwezigheid van zekere stralen in het spectrum van vlekken wordt gecompenseerd door aanwezigheid in versterkte mate van diezelfde stralensoorten in het licht dat van de naburige fakkels tot ons komt. Blijkbaar kan de dichtheidsverdeeling in de zonnegassen zeer goed plaatselijk van dien aard zijn, dat een begrensd gedeelte der zonneschijf ons buitengewoon veel stralen met abnormaal grooten of abnormaal kleinen brekingsindex schijnt toe te zenden. In het spectrum van zulk een plek vertoonen zich dan niet alleen de Fraunhofersche lijnen smaller dan gewoonlijk, maar kunnen zelfs lijnen voorkomen die *helder* afsteken tegen hun omgeving. Deze heldere lijnen zullen niet in plaats overeenstemmen met de bijbehoorende absorptielijnen; hunne gemiddelde golflengte zal in 't algemeen grooter of kleiner wezen dan die van het geabsorbeerde licht, want het hangt af van de toevallige dichtheidsverdeeling of stralen met grooten dan wel stralen met kleinen brekingsindex het sterkst in den ons treffenden bundel vertegenwoordigd zullen zijn.

De bovenstaande overwegingen wijzen ons een weg die leiden kan tot het verklaren van het abnormale spectrum van Hale.

---

[1]) De invloed, dien de algemeene of regelmatige straalkromming (volgens het beginsel van Schmidt) op het uiterlijk der spectraallijnen zou kunnen hebben, wordt hier voorloopig buiten beschouwing gelaten. Indien voor de lichtsoorten met anomale brekingsindices de stralen der kritische spheren waargenomen of berekend konden worden, zou een schatting van dien invloed mogelijk zijn; maar daarvoor zijn mij nog geen gegevens bekend.

[2]) Verslagen Natuurk. Afd. Dl. VIII, p. 515.

Immers in dat spectrum waren vooral verzwakt die Fraunhoferscheлijnen, welke blijkens de samenstelling van het chromosfeerspectrum sterke anomale dispersie veroorzaken. Bij H, K, H_δ en enkele ijzerlijnen ziet men duidelijk dat de verheldering inderdaad hoofdzakelijk betreft den breeden, wazigen achtergrond der lijnen, d. i. het gebied waarvan de duisterheid in het gewone spectrum door ons niet aan absorptie, maar aan dispersie werd toegeschreven. Verder is het spoor der zonnevlek bijna verdwenen. Dit beteekent dat de lichtsoorten die in gewone omstandigheden, wegens hun sterke dispersie, in het spectrum der vlek ontbraken, tijdens de storing weer waren saamgebracht in den bundel, die het instrument bereikte.

Hoe dit alles geschieden kan zal men inzien, zoodra wij slechts een aannemelijke oorzaak weten aan te wijzen, waardoor binnen een gezichtshoek, groot genoeg om een aanmerkelijk deel der zonneschijf te omvatten, de sterk verstrooide stralen weer konden worden verzameld.

Het is niet noodig daartoe een nieuwe hypothese in te voeren. Dezelfde voorstelling omtrent den physischen toestand der zon, die ons in staat stelde de eigenschappen der chromosfeer en der protuberanties te verklaren [1]), levert ook hier de vereischte gegevens.

De discontinuiteitsoppervlakken toch, waarvan door Emden [2]) de gedaante is afgeleid voor het geval van eene scherp begrensde, stralende en roteerende gasmassa moeten zich, indien de zon overeenkomstig de theorie van Schmidt eene onbegrensde gasmassa is, uitstrekken tot in de meest afgelegen deelen die nog tot het zonnelichaam gerekend kunnen worden. Met deze gevolgtrekking is de zichtbare structuur der corona zeer zeker niet in strijd. Immers langs de discontinuiteitsoppervlakken vormen zich golven en wervels; de aslijnen van deze vallen ongeveer samen met de beschrijvende lijnen der omwentelingsoppervlakken en in deze aslijnen is de dichtheid een minimum. Daarmit kan het streepvormig uiterlijk voortvloeien, dat men in alle goede fotografieën en teekeningen van de corona meer of minder duidelijk aantreft.

Misschien echter heeft dat gestreepte uiterlijk andere oorzaken; voor de volgende beschouwingen is dit onverschillig. Er wordt slechts ondersteld dat er een structuur van wisselende stofdichtheid aanwezig is, ongeveer beantwoordend aan het beeld, dat totale zonsverduisteringen ons te zien geven.

Wij kunnen dus het gedeelte van de corona dat op een gegeven oogenblik naar de aarde toegekeerd is, ten allerruwste vergelijken met

[1]) Verslagen Natuurk. Afd. Dl. XI. p. 126.

[2]) R. Emden, Beiträge zur Sonnentheorie. Ann. d. Phys. [4], 7, p. 176—197.

een bundel glazen buizen, waar men van uit grooten afstand in de lengterichting doorheen ziet. Een dergelijke structuur heeft de eigenschap om lichtstralen, die aan het eene uiteinde in verschillende richtingen invallen, bijeen te houden, als het ware te leiden. Dit is ook nog het geval indien de gedeelten met grootere en die met kleinere optische dichtheid niet sprongsgewijs maar geleidelijk in elkander overgaan.

Fig. 1.

In nevenstaande figuur zij de dichtheid der stof weergegeven door de gedrongenheid der vertikale lijnen. Een lichtstraal voor welken de middenstof een grooten brekingsindex heeft zou dan bijv. den weg AA' volgen, zich slingerend om de dichtere deelen der structuur; een straal BB', waarvoor de index kleiner is dan de eenheid, zou zich op dergelijke wijze voortbewegen vooral door de ijlere deelen. Daarentegen stoort het licht CC' met brekingsindex gelijk aan de eenheid zich niet aan de afwisselingen der dichtheid; en indien voor een lichtsoort de index uiterst weinig van 1 verschilt, zou de straal over een zeer langen weg bijna evenwijdig aan de hoofdrichting der structuur moeten loopen om merkbaar gekromd te worden.

Nu vertoont de corona in ongeveer aequatoriale richting soms buitengewoon lange, spitse uitloopers. Indien de aarde zich juist in het verlengde van zulk een uitlooper bevonden heeft op het tijdstip, waarop het abnormale spectrum werd gefotografeerd, schijnen ons alle afwijkingen die men in dit spectrum waarneemt volkomen begrijpelijk. Licht dat gewoonlijk wegens sterke uiteenspreiding uit het zonnespectrum verbannen is, was door den corona-uitlooper verzameld: vandaar de verzwakking der Fraunhofersche lijnen, vooral ook van die in het spectrum der zonnevlek. Daar de abnormaliteiten veroorzaakt werden door een eigenaardige stofverdeeling in het uitgestrekte gebied der tusschen lichtbron en aarde gelegen corona (en niet door storingen in een betrekkelijk dunne „omkeerende laag"), konden zij zich over een groot gedeelte der zonneschijf op dezelfde wijze voordoen. De zeldzaamheid van het verschijnsel hangt samen met de kleine kans, dat een fotografie genomen wordt juist op het

oogenblik waarop een buitengewoon lange coronauitlooper zich precies op de zon projecteert; en de k o r t e d u u r eindelijk is een gevolg van de snelle beweging der aarde in haar baan.

Zooals reeds opgemerkt werd, komen met de lijnen die zich in het abnormale spectrum buitengewoon *sterk* vertoonen, in het algemeen *geen* chromosfeerlijnen overeen. Waaraan moeten wij de versterking dezer lijnen toeschrijven?

Het ligt voor de hand te denken aan absorptie in de corona; want als werkelijk een uitlooper naar de aarde toegekeerd was, hadden de stralen een bijzonder langen weg door een absorbeerend medium af te leggen. Maar bij nader inzien is deze verklaring toch minder aannemelijk.

De deeltjes immers van de zoo uiterst ijle coronagassen zullen elkaar weinig of niet storen en dus buitengewoon constante eigen-perioden bezitten, zoodat zij vermoedelijk zeer scherpe, fijne absorptielijnen veroorzaken. Hoe dus een absorptielijn, die reeds in 't gewone zonnespectrum voorkomt, sterker zou kunnen worden door het absorbeerend vermogen van de corona, is moeilijk te begrijpen. Verder treft het ons, bij het bestudeeren van de tabel van Hale, dat vele lijnen die sterk zijn in het abnormale spectrum, in het „intermediate" spectrum (dat slechts weinige oogenblikken later gefotografeerd werd) òf niet voorkomen, òf met zeer veel kleiner intensiteit vertegenwoordigd zijn; terwijl ook het omgekeerde geval zich voordoet, namelijk dat lijnen sterk zijn in 't „intermediate" en uiterst zwak in 't abnormale spectrum. Met de absorptie-hypothese is dit kwalijk in overeenstemming te brengen. In tabel III (p. 660) zijn de voornaamste van deze lijnen vereenigd.

Men ziet dat in het chromosfeerspectrum de overeenkomstige lijnen bijna alle ontbreken. (Bij λ 3905.66 en λ 4057.39 is het mogelijk dat de zwakke chromosfeerlijn toekomt aan een ander element dan de abnormaal versterkte absorptielijn).

Om tot een meer bevredigende verklaring van het verschijnsel der versterking te komen onderstellen wij, dat de bedoelde absorptie-lijnen wèl anomale dispersie van naburige golven veroorzaken, maar in zeer geringe mate. De brekingsindices der naburige golven wijken dan bijna niet van de eenheid af en de stralen zullen eerst merkbaar van richting veranderd zijn, nadat zij een zeer langen weg door de corona, ongeveer evenwijdig aan hare structuurlijnen, hebben afgelegd. Terwijl dus de stralen met sterker afwijkende brekingsindices genoodzaakt waren al kronkelend den loop der structuurlijnen te volgen en in zekeren zin op de aarde werden geconcentreerd, kan het bij de

TABEL III.

Lijnen wier intensiteit zeer verschillend is in het »intermediate" en het abnormale spectrum.

Golflengte.	Intensiteit.				Elementen	Opmerkingen.
	normaal (Rowland)	„intermediate" (Hale)	abnormaal (Hale)	chromosfeer (Lockyer)		
3905.66	12	20	—	2	*Cr, Si*	
3905.81	21	—	20		*Si*	
3921.71	9	14	—		*Ti,La,Zr,Mn*	
3921.87	4	—	20		*Zr, Mn*	
3950.33	—	10	—		?	
3950.51	2	—	13		*Y*	
3972.30	2	12	—		*Ni*	
3972.61	2	—	12		?	
4005.86	3	25	5		?	
4057.39	4	—	15	1—2	*Co, Fe*	
4057.66	7	10	—		?	

uiterst zwak gekromde stralen die wij thans beschouwen voorkomen, dat zij bijvoorbeeld door de geheele lengte der corona slechts één bocht maken en hun weg vervolgen in een richting, die de plaats van waarneming niet treft. De absorptielijn zal daardoor een weinig verbreed en dus versterkt schijnen. Maar nu is het ook mogelijk dat na verloop van korten tijd, onder den invloed van een ander deel der corona, de omstandigheden wederom gunstiger zijn voor dat weinig gekromde licht om den waarnemer te bereiken. Dan is de absorptielijn weer zwak. (Dergelijke wisselingen doen zich natuurlijk bij de stralen wier dispersie grooter is óók voor, en wel in sneller tempo; dat neemt echter niet weg dat van deze de *gemiddelde* intensiteit vergroot zal schijnen, zoolang de structuurlijnen van den coronauitlooper naar den spectroscoop zijn gericht).

In de beide abnormale spectra zijn tal van absorptielijnen tevens een weinig verplaatst. Misschien wordt dit voor een deel veroorzaakt door beweging van de gassen in de gezichtslijn; maar dat ook anomale dispersie hiervan rekenschap kan geven, behoeft na het voorafgaande wel niet uitvoerig te worden toegelicht. Zoowel asymmetrische gedaante van de dispersiekromme als eigenaardige dichtheidsverdeeling in de doorstraalde gassen kan, door ongelijken invloed op de lichtsterke aan de beide kanten van de absorptielijn te doen gelden, een schijnbare verplaatsing ten gevolge hebben.

Eigenaardigheden van lijnen in het normale zonnespectrum.

Wanneer de buitengewoon groote abnormaliteiten in het spectrum van HALE door ons terecht in verband gebracht zijn met een zeer bijzonderen stand van de aarde ten opzichte van de corona, moet men verwachten dat dergelijke afwijkingen, maar in minderen graad, zich heel dikwijls zullen voordoen; immers wij ontvangen het zonlicht steeds door de corona heen.

Blijkens de reeds aangehaalde onderzoekingen van JEWELL schijnt dit nu werkelijk het geval te zijn. Vele zonnelijnen zijn veranderlijk van intensiteit en van plaats, zoodat zij door JEWELL ongeschikt worden geacht om bij nauwkenrige golflengte-bepalingen als standaardlijnen dienst te doen. Meerendeels zijn het juist de sterkere zonnelijnen en wel vooral die, welke een uitvloeienden achtergrond bezitten („shaded lines"), waarbij verschuivingen werden opgemerkt. [1])

Er doen zich in het uiterlijk van Fraunhofersche lijnen zekere eigenaardigheden voor, waarop JEWELL zeer in het bijzonder de aandacht vestigt. [2]) Zij betreffen vooral de uitvloeiende lijnen. De lichtverdeeling in deze beantwoordt namelijk doorgaans aan het nevenstaande schema.

Tegen een breeden, geleidelijk uitvloeienden matig donkeren achter-

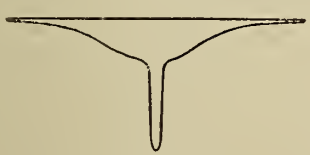


Fig. 2

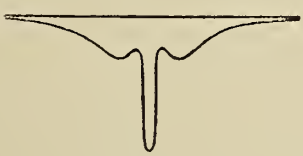


Fig. 3.

grond steekt een veel donkerder centrale absorptielijn vrij scherp af. (Fig. 2). Vaak vertoont de absorptiekromme nog inzinkingen vlak naast de centrale lijn, zooals in Fig. 3, soms symmetrisch, soms asymmetrisch. JEWELL heeft gedacht aan de mogelijkheid, in sommige gevallen, van gezichtsbedrog door contrastwerking, maar moest ten slotte de lichtere gedeelten toch houden voor een werkelijk bestaand verschijnsel. Hij stelt zich dus voor, dat de breede absorptieband zijn oorsprong vindt in diepliggende deelen der zonneatmosfeer, waar de drukking zeer groot is; dat in hoogere deelen wederom uitstraling van licht de overhand heeft, waardoor een vrij breede emissielijn ontstaat; en dat eindelijk in de hoogste streken, waar de drukking

[1]) Astroph. Journ. XI, p. 236, 1900.

[2]) JEWELL. „Certain peculiarities in the appearance of lines in the solar spectrum and their interpretation". Astroph. Journ. III. p. 99, 1896.

zeer veel geringer is, de scherpe absorptielijn wordt voortgebracht. De ligging van die centrale lijn ten opzichte van de emissielijn is meestal asymmetrisch, hetgeen vooral duidelijk zichtbaar is bij *H* en *K*. Ook de centrale lijn zelf varieert in breedte op verschillende platen en is somtijds asymmetrisch gebouwd. De verschuiving is wisselend van grootte, doch, voor zoover waargenomen, steeds naar het rood gericht ten opzichte van de emmissielijn en van de correspondeerende metaallijn (in den lichtboog). JEWELL leidt eruit af dat de absorbeerende calciumdamp nederdaalt, over de geheele zon gelijktijdig, met een snelheid die tot 75 mijlen in de minuut kan bedragen.

Op dezelfde platen die sterke asymmetrie in *H* en *K* vertoonden, werden ook de uitvloeiende lijnen van andere elementen (*Fe*, *Al*, *Mg*, *Si*) bestudeerd. Onder deze vertoonden de sterkste ijzerlijnen en een aluminiumlijn verplaatsingen van denzelfden aard als *H* en *K*, doch van veel geringer bedrag en somtijds naar het rood, somtijds naar het violet; terwijl lijnen van *Mg* en *Si* op hun plaats bleven, evenals vele andere ijzerlijnen, de zwakke calciumlijn λ 3949,056, enz.

Indien men voor lijnverplaatsingen geen andere verklaringen toelaat dan die uit drukverschillen of volgens het beginsel van DOPPLER, komt men hier tot zonderlinge voorstellingen aangaande de wijze, waarop de elementen zich in de zonne-atmosfeer gedragen. Niet minder verwonderlijk is, zooals JEWELL zelf opmerkt [1]), het geringe bedrag der absorptie in de uitvloeiende deelen der lijnen, als wij denken aan de ontzettende diepte van de zonne-atmosfeer en aan de hooge drukking die heerschen moet in de absorbeerende lagen, opdat een breede absorptieband kan ontstaan.

JEWELL ontwikkelt aangaande den toestand in de zonneatmosfeer zekere denkbeelden, volgens welke het mogelijk schijnt zich van dit alles rekenschap te geven. Maar men zal moeten toestemmen dat zijne voorstellingen een grooter aantal willekeurige en onderling onafhankelijke hypothesen in zich sluiten dan het geval is met eene verklaring op grond van selectieve straalkromming, zooals die uit onze beschouwingen voor ieder bijzonder geval gemakkelijk af te leiden is.

Slechts de donkere kernen der Fraunhofersche lijnen behoeven wij aan werkelijke absorptie toe te schrijven. Hun zachtuitvloeienden achtergrond van wisselende sterkte beschouwen wij als een gevolg van anomale dispersie der niet geabsorbeerde nabijrige lichtsoorten. Deze uitcenspreiding heeft hoofdzakelijk plaats daar, waar de dichtheidsverschillen betrekkelijk groot zijn, dus in wervels in diepere

[1]) Astroph. Journ. III, p. 106.

deelen van de gasmassa. Maar sommige van de sterk verstrooide stralen kunnen wegens de „bnisvormige" structuur der corona door deze verzameld worden en geleid langs hare grootere of kleinere uitloopers. Dit zal vooral gelden voor de stralen met zeer afwijkende brekingsindices, d. w. z. voor die, welke in het spectrum het dichst bij de eigenlijke absorptielijnen thuis behooren; deze lichtsoorten zullen een schijnbare emissielijn veroorzaken, ongeveer midden op den schijnbaren absorptieband.

Hoogstwaarschijnlijk heeft het abnormale spectrum van HALE ons een geval te zien gegeven, waarin deze schijnbare emissiebanden buitengewoon sterk ontwikkeld waren. Het laat zich dus verwachten dat een stelselmatig vergelijkend onderzoek van zonnespectra, op verschillende tijden gefotografeerd, allerlei tusschenvormen zal doen kennen.

Wenschelijk zou het zijn, wanneer men voor de tijden waarop de fotografiën genomen werden, den vorm en de ligging der corona-uitloopers ongeveer kende. Men zal daarom in ieder geval moeten letten op de phase waarin men verkeert ten opzichte van de zonnevlekkenperiode; en misschien kan ook de gelijktijdige waarneming van het door JANSSEN ontdekte fotosferische net eenige nadere aanwijzingen verschaffen omtrent den invloed van de corona op het Fraunhofersche spectrum.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Supplement 5 der Mededeelingen uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden getiteld: Dr. J. E. VERSCHAFFELT. *„Bijdrage tot de kennis van het ψ-vlak van* VAN DER WAALS. VII. *De toestandsvergelijking en het ψ-vlak in de onmiddellijke nabijheid van den kritischen toestand voor binaire mengsels met een kleine hoeveelheid van een der bestanddeelen."* (3e mededeeling) [1]).

15. *Het ψ-vlak in de onmiddellijke nabijheid van het plooipunt.*

Door evenals KEESOM [2]) de projectieve transformatie van KORTEWEG [3]) op de vergelijking van het ψ-vlak toe te passen, heb ik uit mijn vergelijking (20) de coëfficienten, door KORTEWEG ter bestudeering der plooien in de bedoelde verhandeling ingevoerd, in de mijne uit kunnen drukken.

[1]) Zie Versl. Kon. Akad. v. Wet., 28 Juni en 27 Sept. 1902.
[2]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. 27 Sept. 1902, p. 341.
[3]) Wien. Ber., 98, 1159, 1889.

Als nieuwe coördinaten zijn daarbij in te voeren:

$$\psi'' = (\psi - \psi_{Tpl}) - (v - v_{Tpl})\left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_{Tpl} - (x - x_{Tpl})\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{Tpl},$$
$$x'' = (x - x_{Tpl}) - m\,(v - v_{Tpl}),$$
$$v'' = v - v_{Tpl},$$

waarbij m bepaald wordt door de vergelijking

$$m\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right)_{Tpl} + \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\right)_{Tpl} = 0;$$

in eerste benadering vinden we, met behulp van verg. (20),

$$m = \frac{m_{01}}{RT_k}\,x_{Tpl}\ ^{1}).$$

Aangezien de vergelijking van het ψ-vlak een term met $log\,x$ bevat, is identificeeren met verg. (2) van Kortweg slechts dan mogelijk, wanneer $log\,x$ zelf in een reeks ontwikkeld kan worden, wat alleen geschieden kan wanneer we x zoo weinig van x_{Tpl} laten verschillen, dat $x - x_{Tpl}$ oneindig klein wordt t.o.v. x_{Tpl}. We blijven dus in de onmiddellijke nabijheid van het plooipunt ²). In deze omstandigheden vinden we dat de vergelijking van het ψ-vlak gebracht kan worden in den vorm:

$$\psi'' = c_1\,x''^2 + d_1\,x''^3 + d_2\,x''^2\,v'' + d_3\,x''\,v''^2 + e_1\,x''^4 + \ldots$$

waarin, in eerste benadering:

$$c_1 = \frac{1}{2}\frac{RT_k}{x_{Tpl}}\ ,\quad d_1 = -\frac{1}{6}\frac{RT_k}{x^2_{Tpl}}\ ,\quad d_2 = -\frac{1}{2}\frac{m_{01}}{x_{Tpl}}\ ,$$
$$d_3 = -\frac{1}{2RT_k}(m^2_{01} + RT_k m_{11})\ ,\quad e_1 = \frac{1}{12}\frac{RT_k}{x^3_{Tpl}}\ ;\quad e_2 = \frac{1}{3}\frac{m_{01}}{x^2_{Tpl}}\ ,$$
$$e_3 = \frac{1}{2}\frac{m^2_{01}}{RT_k x_{Tpl}}\ ,\quad e_4 = \frac{1}{3R^2T^2_k}(m^3_{01} - R^2T^2_k m_{21})\ ,\quad e_5 = -\frac{1}{4}m_{30}\ldots$$
$$f_6 = -\frac{1}{5}m_{40}\ \text{enz.}\ ^{3}).$$

---

¹) In overeenstemming met de door Keesom (l.c. p. 342) gevonden uitdrukking. Die waarde van m moet nog voldoen aan de twee andere vergelijkingen:

$$m\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\right)_{Tpl} + \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\right)_{Tpl} = 0$$

en

$$m^3\left(\frac{\partial^3\psi}{\partial x^3}\right)_{Tpl} + 3m^2\left(\frac{\partial^3\psi}{\partial x^2\,\partial v}\right)_{Tpl} + 3m\left(\frac{\partial^3\psi}{\partial x\,\partial v^2}\right)_{Tpl} + \left(\frac{\partial^3\psi}{\partial v^3}\right)_{Tpl} = 0;$$

dit is werkelijk het geval, wanneer men daarin de voor x_{Tpl} en v_{Tpl} gevonden waarden substitueert. Omgekeerd kunnen die vergelijkingen gebruikt worden om x_{Tpl} en v_{Tpl} te bepalen, zooals Kortweg (Versl. Kon. Akad., 31 Jan. 1903, p. 526) heeft gedaan.

²) De volgende ontwikkelingen kunnen dus gebruikt worden voor het bepalen van de elementen van het kritisch raakpunt, zooals gedaan door Keesom (l.c. p. 342)

³) De uitdrukkingen voor d_3 en e_5 komen overeen met de door Keesom (l. c. p. 341) afgeleide.

Men ziet dat de uitdrukking $4\,c_1e_5 - d_3^2 = -\frac{1}{2}\frac{RT_k m_{30}}{x_{Tpl}}$ steeds positief is: m_{30} is namelijk steeds negatief; daaruit volgt dat het plooipunt op het ψ-vlak altijd van de eerste soort is [1]).

Aangezien $d_3 = 0$ is wanneer $m^2_{01} + RT_k m_{11} = 0$, komt het tweede door mij behandelde bijzondere geval [2]) van grenslijn en connodale lijn overeen met het eerste geval van dubbelplooipunt bij KORTEWEG [3]).

---

[1]) Zie KORTEWEG, Wien. Ber., p. 1158

[2]) Versl. Kon. Akad., 27 Sept. 1902, p. 329. Van de gelegenheid, dat dit bijzonder geval hier nog eens ter sprake komt, maak ik gebruik om een paar fouten te herstellen in formules die op dit en het vorige bijzonder geval betrekking hebben. In het Verslag van 28 Juni 1902, p. 267, 2e regel, moet staan:

$$p_1 - p_{Tk} = \left(m_{02} - \frac{1}{3}\frac{m_{11}m_{21}}{m_{30}} + \frac{1}{5}\frac{m^2_{11}m_{40}}{m^2_{30}}\right)\Xi^2,$$

en in Verslag 27 Sept. p. 328, 12e regel:

$$p - p_{Tk} = \frac{m^2_{30}}{m^2_{11}}\left(m_{02} - \frac{1}{3}\frac{m_{11}m_{21}}{m_{30}} + \frac{1}{5}\frac{m^2_{11}m_{40}}{m^2_{30}}\right)(v - v_{Tk})^4.$$

Verder moet in dit laatste Verslag, p. 329, 9e regel, de coëfficient $\frac{5}{2}$ van $\frac{m_{01}\,m_{03}}{RT_k}$ vervangen worden door 4.

[3]) l. c. p. 1166. Ik wil hier nog vermelden dat ik, door op KORTEWEG's vergelijking (2) dezelfde methode toe te passen als die, welke ik heb gevolgd om de critische elementen te bepalen, de volgende uitdrukkingen heb gevonden:

$$y_2 + y_1 = \frac{4c_1e_4e_5 + d^2_3e_4 - 4d_2d_3e_5 - 4c_1d_2f_6}{4e_5(d^2_3 - 4c_1e_5)}(x_2 + x_1),$$

$$(y_2 - y_1)^2 = -\frac{d_3}{e_5}(x_2 + x_1),$$

en

$$x_2 - x_1 = \frac{4d_2e^2_5 - 2d_3e_4e_5 + d^2_3f_6}{2e_5(d^2_3 - 4c_1e_5)}(x_2 + x_1)(y_2 - y_1),$$

waarin x_1, x_2, y_1 en y_2 de coördinaten zijn van de uiteinden der raakkoorden.

In het bijzonder geval dat $d_3 = 0$ is, krijgen we dan:

$$y_2 + y_1 = -\frac{1}{4}\frac{e_4}{e_5}(x_2 + x_1) \quad , \quad x_2 - x_1 = -\frac{1}{2}\frac{d_2}{c_1}(x_2 + x_1)(y_2 - y_1)$$

en

$$(y_2 - y_1)^2 = \frac{1}{2e_5}\left(\frac{d^2_2}{c_1} - e_3 + \frac{3}{8}\frac{e^2_4}{e_5}\right)(x_2 + x_1)^2.$$

Vervangt men hierin de coëfficienten door bovenstaande waarden, dan vindt men mijne uitdrukkingen voor Φ, φ en ξ terug. In de laatste uitdrukking kan men dan echter *niet* volstaan met de *eerste* benadering voor d_2, c_1 en e_3.

Het tweede geval van dubbelplooipunt, nl. $4\,c_1 e_5 - d_3^2 = 0$, doet zich bij het ψ-vlak niet voor.

16. *Toepassing op eene bijzondere vergelijking.*

In een verhandeling, verschenen in de Verslagen der Akademie van 31 Jan. 1903, heeft KORTEWEG eveneens het plooipunt en kritisch raakpunt bepaald voor mengsels met kleine mengverhouding, maar in de onderstelling dat deze mengsels voldoen aan de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS:

$$p = \frac{RT}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2},$$

waarin

$$a_x = a_1 (1-x)^2 + 2\, a_{12}\, x\,(1-x) + a_2\, x^2$$

en

$$b_x = b_1 (1-x)^2 + 2\, b_{12}\, x\,(1-x) + b_2\, x^2.$$

De formules, door KORTEWEG gevonden, kunnen onmiddellijk uit mijne algemeene formules worden afgeleid, wanneer we daarin de bijzondere waarden invoeren die mijne coëfficiënten in dit bijzonder geval aannemen.

Ten eerste zij opgemerkt dat, in dit geval, de kritische elementen van het ongesplitste mengsel zijn:

$$T_{xk} = \frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x R}\quad,\quad p_{xk} = \frac{1}{27}\frac{a_x}{b^2_x}\quad\text{en}\quad v_{xk} = 3\,b_x,$$

zoodat de coëfficiënten α, β en γ van KAMERLINGH ONNES hier worden:

$$\alpha = 2\left(\frac{a_{12}}{a_1} - \frac{b_{12}}{b_1}\right),\quad \beta = 2\left(1 + \frac{a_{12}}{a_1} - 2\frac{b_{12}}{b_1}\right),\quad \gamma = 2\left(\frac{b_{12}}{b_1} - 1\right).$$

Verder vinden we, door identificeeren van mijne verg. (18) met de bovenstaande toestandsvergelijking:

$$m_{01} = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{Tk} = \frac{2\,a_1}{27\,b_1^2}\left(1 - 3\frac{a_{12}}{a_1} + 2\frac{b_{12}}{b_1}\right)$$

$$m_{11} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v\,\partial x}\right)_{Tk} = \frac{4\,a_1}{27\,b_1^3}\left(\frac{a_{12}}{a_1} - \frac{b_{12}}{b_1}\right)$$

$$m_{21} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^2\,\partial x}\right)_{Tk} = -\frac{1}{27}\frac{a_1}{b_1^4}\left(1 + 2\frac{a_{12}}{a_1} - 3\frac{b_{12}}{b_1}\right)$$

$$m_{30} = \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_{Tk} = -\frac{1}{486}\frac{a_1}{b_1^5}.$$

Substitueert men deze bijzondere waarden in mijne algemeene formules, dan vindt men de bijzondere formules van KORTEWEG terug, alsook eenige andere die door hem niet werden afgeleid; ik schrijf

Het tweede geval van dubbelplooipunt, nl. $4\,c_1 e_5 - d_3^{\,2} = 0$, doet zich bij het ψ-vlak niet voor.

16. *Toepassing op eene bijzondere vergelijking.*

In een verhandeling, verschenen in de Verslagen der Akademie van 31 Jan. 1903, heeft KORTEWEG eveneens het plooipunt en kritisch raakpunt bepaald voor mengsels met kleine mengverhouding, maar in de onderstelling dat deze mengsels voldoen aan de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS:

$$p = \frac{RT}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2},$$

waarin

$$a_x = a_1 (1-x)^2 + 2\,a_{12}\,x\,(1-x) + a_2\,x^2$$

en

$$b_x = b_1 (1-x)^2 + 2\,b_{12}\,x\,(1-x) + b_2\,x^2.$$

De formules, door KORTEWEG gevonden, kunnen onmiddellijk uit mijne algemeene formules worden afgeleid, wanneer we daarin de bijzondere waarden invoeren die mijne coëfficiënten in dit bijzonder geval aannemen.

Ten eerste zij opgemerkt dat, in dit geval, de kritische elementen van het ongesplitste mengsel zijn:

$$T_{xk} = \frac{8}{27}\frac{a_x}{b_x R} \quad , \quad p_{xk} = \frac{1}{27}\frac{a_x}{b^2{}_x} \quad \text{en} \quad v_{xk} = 3\,b_x,$$

zoodat de coëfficiënten α, β en γ van KAMERLINGH ONNES hier worden:

$$\alpha = 2\left(\frac{a_{12}}{a_1} - \frac{b_{12}}{b_1}\right) \quad , \quad \beta = 2\left(1 + \frac{a_{12}}{a_1} - 2\frac{b_{12}}{b_1}\right) \quad , \quad \gamma = 2\left(\frac{b_{12}}{b_1} - 1\right).$$

Verder vinden we, door identificeeren van mijne verg. (18) met de bovenstaande toestandsvergelijking:

$$m_{01} = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{Tk} = \frac{2\,a_1}{27\,b_1{}^2}\left(1 - 3\frac{a_{12}}{a_1} + 2\frac{b_{12}}{b_1}\right)$$

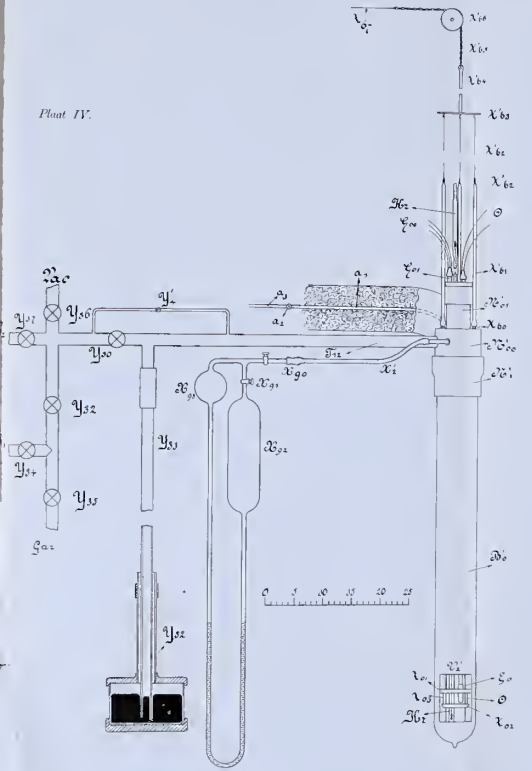
$$m_{11} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v\,\partial x}\right)_{Tk} = \frac{4\,a_1}{27\,b_1{}^3}\left(\frac{a_{12}}{a_1} - \frac{b_{12}}{b_1}\right)$$

$$m_{21} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^2\,\partial x}\right)_{Tk} = -\frac{1}{27}\frac{a_1}{b_1{}^4}\left(1 + 2\frac{a_{12}}{a_1} - 3\frac{b_{12}}{b_1}\right)$$

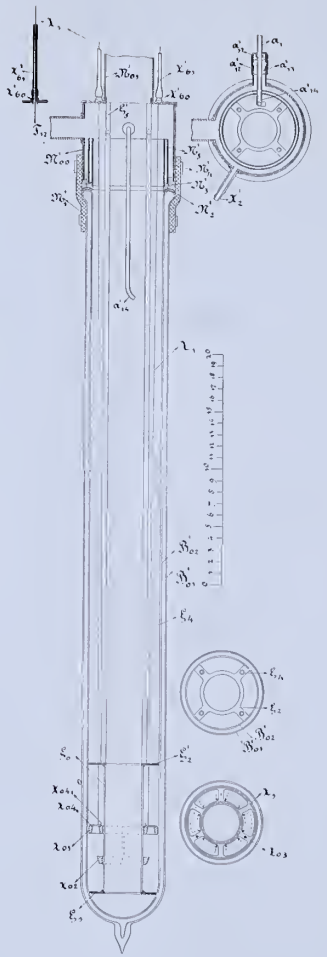
$$m_{30} = \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_{Tk} = -\frac{1}{486}\frac{a_1}{b_1{}^5}.$$

Substitueert men deze bijzondere waarden in mijne algemeene formules, dan vindt men de bijzondere formules van KORTEWEG terug, alsook eenige andere die door hem niet werden afgeleid; ik schrijf

Plaat IV.



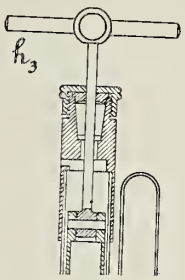
Plaat V.



Plaat VII.

H. KAMERLINGH ON

bad van vloe

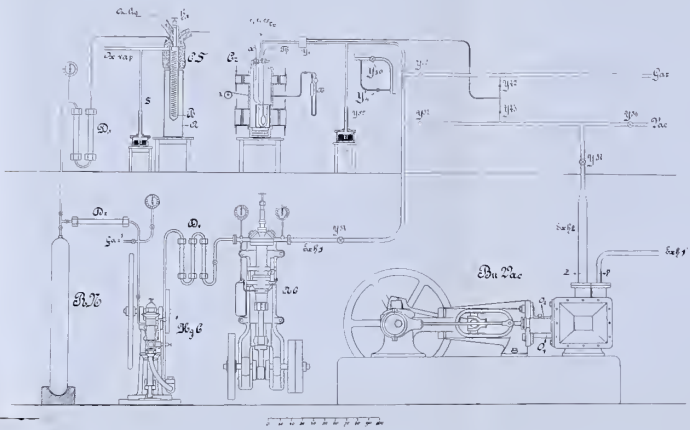


Plaat VI.

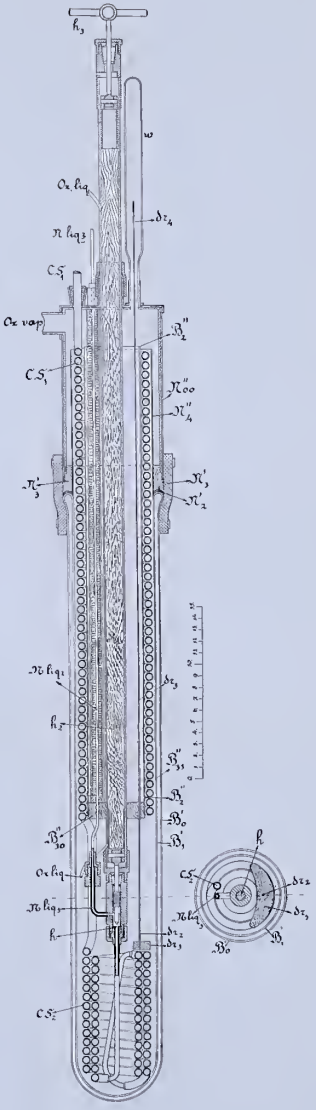
Verslagen

H. KAMERLINGH ONNES. Methoden en hulpmiddelen in gebruik bij het Cryogeen Laboratorium. IV. Permanent bad van vloeibare stikstof onder gewonen en onder verlaagden druk.

Plaat VI.

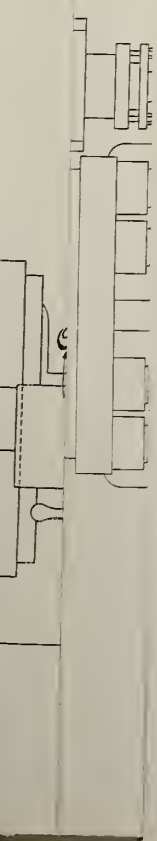


Plaat VII.



AMERLINGH ON

vacuumpomp t



Plaat VIII.

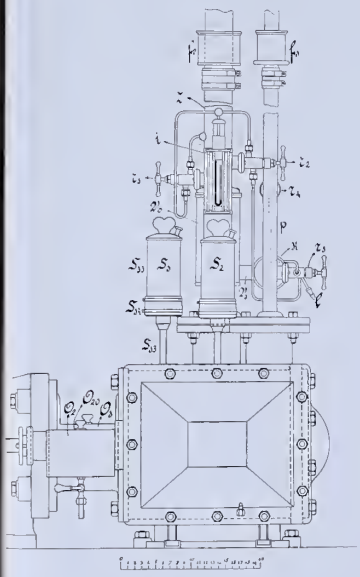


Fig. 1.

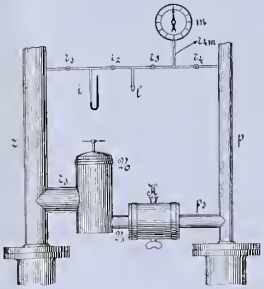


Fig. 4.

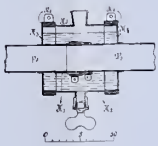


Fig. 5.

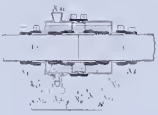


Fig. 8.

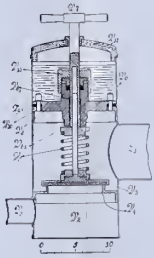


Fig. 6.

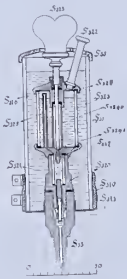


Fig. 7.

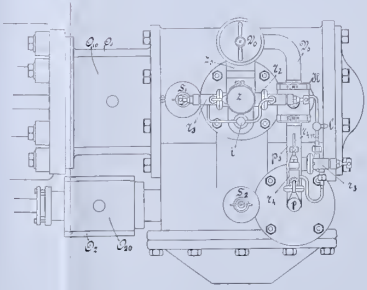


Fig. 2.

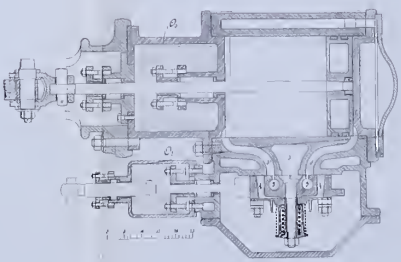


Fig. 3

die hier evenwel niet neer omdat ze niet eenvoudig genoeg zijn en trouwens gemakkelijk gevonden kunnen worden.

De gevolgtrekkingen uit deze formules zijn reeds door KORTEWEG afgeleid. Ik wil hier alleen nog doen opmerken dat de bijzondere gevallen 1, 2, 3 en 4 der fig. 1 van KORTEWEG overeenkomen met mijne fig. 15 en de gevallen 5, 6, 7 en 8 met fig. 14. Daar nu de fig. 15 verkregen wordt in het geval dat $m^2_{01} + RT_k m_{11} > 0$, en fig. 14 wanneer $m^2_{01} + RT_k m_{11} < 0$, zoo wordt de grens tusschen de twee gevallen bepaald door $m^2_{01} + RT_k m_{11} = 0$, wat met behulp van de bijzondere toestandsvergelijking geschreven kan worden:

$$\left(1 - \frac{3\,a_{12}}{a_1} + 2\frac{b_{12}}{b_1}\right)^2 + 8\left(\frac{a_{12}}{a_1} - \frac{b_{12}}{b_1}\right) = 0\,;$$

Dit is de vergelijking der parabolische grenslijn van KORTEWEG.

Ten slotte wil ik er ook nog op wijzen dat het ontbreken van het geval 8 van KORTEWEG geen algemeene regel is, maar alleen een gevolg is van de bijzondere waarden der coëfficiënten in de door hem gebruikte toestandsvergelijking.

Natuurkunde. — De Heer KAMERLINGH ONNES biedt aan Meded. N°. 83 (vervolg) uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden, getiteld: *„Methoden en hulpmiddelen in gebruik in het Cryogeen Laboratorium. III. Het verkrijgen van baden van zeer gelijkmatige en standvastige lage temperatuur in den cryostaat (vervolg). Gewijzigde vorm van cryostaat voor toestellen van kleine afmetingen. IV. Permanent bad van vloeibare stikstof onder gewonen en onder verlaagden druk. V. Inrichting van een* BURCKHARDT-WEISS *vacuumpomp ten dienste van circulaties voor lage temperaturen."*

III. § 6. *Gewijzigde vorm van den cryostaat voor toestellen van kleine afmetingen.* Zijn de toestellen, die in het bad gedompeld moeten worden van geringe dwarsafmetingen, zoo kan men voor de inrichting van den cryostaat met voordeel gebruik maken van vacuumglazen. Deze behoeven dan immers ook slechts van geringen diameter te zijn om toch nog naast het meettoestel den roerder en den temperatuuraanwijzer te kunnen bevatten. Op Pl. IV is een dergelijke cryostaat afgebeeld en wel die, welke bij bepalingen van HYNDMAN en mijzelven over den kritischen toestand van zuurstof heeft gediend.

Het valt in het oog hoe beknopt de inrichting kon worden, nu het niet noodig was het vloeibaar gemaakte gas te zien uitstroomen en te filtreeren, noch ook de ontwikkelde konde damp voor de afkoeling te gebruiken, en nu voor stof uit de leidingen (verg. Med. N°. 51

§ 2. V_1) geen vrees behoefde te bestaan. De in het vorige ontwikkelde beginselen bij het verkrijgen van een gelijkmatige standvastige temperatuur gevolgd, — het krachtig roeren met den ringvormigen kleproerder, het instellen op de gewenschte temperatuur naar de aanwijzing van een gevoeligen indicator, door den druk waaronder het gas kookt, onder aflezing van een hiervoor ingerichten differentiaal oliemanometer te regelen, en het vaststellen van de temperatuur van waarneming als overeenkomende met het gemiddelde der grafisch verbonden aflezingen van den thermometer (als in § 5), — zijn alle bij deze inrichting toegepast.

De verschillen in constructie met die van Pl. I en II (of ook met Pl. I van de vroegere Meded. N°. 51), zijn nader op Pl. V na te gaan; deelen, wier constructie dezelfde is, zijn met dezelfde, die, welke gewijzigd zijn, zijn met geaccentueerde letters, geheel andere deelen met eigen letters aangegeven.

Het bad bevindt zich in het vacuumglas B'_0, van zoodanige lengte gekozen, dat het afgeschonken vloeibaar gemaakte gas niet weggeblazen wordt, en verzilverd met uitzondering van twee diametraal gelegen venstertjes V'_2. Door de laatste kan men de verschijnselen in de ingedompelde proefbuis volgen, en tevens uit de aanwijzing van den aluminiumwijzer aan een kurken vlotter den stand van het niveau van het vloeibaar gemaakte gas afleiden. Laat het vacuumglas, wat isoleerend vermogen betreft, te wenschen over, zoo kan men neerslag van vocht op den buitenwand vermijden door het te plaatsen in een bekerglas met alcohol, dien men als hij afgekoeld is door nieuwen vervangt. Men handelt dan volgens hetzelfde beginsel als, zoonoodig, bij onze kookkast (Med. no. 51) toegepast wordt om de vensters helder te houden, wanneer nl. warme droge lucht door de binnenste kamers der kijkbuizen (V'_2, zie Pl. I van deze, en uitvoeriger Pl. I van Med. no. 51) gezogen wordt.

Het vacuumglas en de hulptoestellen worden gedragen door een koperen kap N'_{00} waarvan de rand (ter bescherming tegen de inwerking van den caoutchoucring N'_1) vertind is, van binnen evenals de kookkast gevoerd met spiegelend nikkelpapier. Aan deze kap bevinden zich de afvoerbuis van het gas T'_{12}, met veiligheid V_{52}, de verbinding N'_2 met den oliemanometer (zie uitvoeriger Pl. I) en een mondstuk N'_{01}, waarin geplaatst wordt de caoutchoucstop met de toestellen, die in het bad gedompeld worden, (in dit geval de proefbuis voor de kritische verschijnselen, K_r, en de correctiestaaf ζ_{01} met geleidingsdraden ζ_{00} (zie § 1), terwijl het thermo-element Θ beschouwd kan worden als wezenlijk deel uit te maken van den cryostaat). Verder een mondstukje, waardoor de capillair a_1, die het vloei-

bare gas aanvoert, wordt binnen gebracht. Zij wordt in het mondstukje door een kurkje a'_{13} gestemd. De sluiting wordt hierbij verkregen door een caoutchouc buisje a'_{12} geschoven over het mondstukje en over een aan a_1 gesoldeerd dopje a'_{11}.

Tusschen de kap en den rand van het vacuumglas is een houten cylindermantel N'_3, gelegd tegen het laatste steunende met een caoutchoucring N'_2. Twee ringen N'_4, N'_5 van nikkelpapier dienen om de straling, in 't bijzonder die naar het toevoerbuisje, te verminderen.

Voor een nadere beschrijving van den roerder en van het aan de kap bevestigde geraamte, dat den beschermingscylinder ξ_0 op zijn plaats houdt, kunnen wij verwijzen op de verklaring der letters in § 4. ξ_1 wordt met zijden koordjes tegen ξ_2 en dit weder eveneens met zijden koordjes tegen de kap N'_{00} aangesnoerd, waarbij ξ_2 gesteund wordt door de glazen buisjes ξ_4 passende op de pinnetjes ξ_5.

De drie draadjes γ_1, aan welke de roerder hangt, worden hier onmiddellijk door de drie caoutchouc buisjes χ'_{61}, die luchtdicht bevestigd zijn op aan de kap gesoldeerde buisjes χ'_{60} en bij de χ'_{62} luchtdicht om de draadjes sluiten, gevoerd naar de gemeenschappelijke trekschijf χ'_{63} met het stangetje χ'_{64} dat door een kettinkje χ'_{63} om een katrol χ'_{66} met behulp van een staaldraad aan den motor verbonden is. De kruk daarvan kan op verschillende slagwijdte ingesteld worden, terwijl ook de omwentelingssnelheid van de as te regelen is.

Het in elkaar zetten van den toestel is zeer eenvoudig. Men plaatst de stop met meettoestellen in het mondstuk N'_{01} van de kap, aan welke alle hulpinrichtingen bevestigd zijn, en schuift het vacuumglas in de met trekbanden eveneens op de kap bevestigde caoutchoucring N'_1. Ter bevordering van luchtdichte sluiting van het caoutchouc op het metaal en het glas wordt dit vooraf met eene oplossing van caoutchouc in benzine bestreken.

De bewerkingen om op een bepaalde temperatuur in te stellen behoeven na de beschrijvingen in III slechts op een paar punten nadere toelichting. In het hier besproken geval voerde de afvoerbuis T_{12} het verdampte gas terug naar den gashouder of naar het groote, luchtledig te pompen, reservoir der ethyleencirculatie in het cryogeen laboratorium (Meded. No. 14, Dec. '94), waar het ethyleen dan verder in den in chloormethyl gedompelden condensator verdicht wordt. Volgens de in Meded. N°. 14 gegeven beschrijving zijn de circulaties van het cryogeen laboratorium zoo ingericht, dat zij ten allen tijde beschikbaar zijn. Behalve luchtledig te pompen reservoirs maken ook buisvertakkingen met kranen, als op de Pl. I en IV zijn aangegeven, een blijvend deel van de circulaties uit. De cryostaat behoefde daarbij slechts aangesloten te worden om

gemakkelijk op den gewenschten druk te worden gebracht. In het besproken geval geschiedden de proeven in een ander lokaal dan het cryogeen laboratorium en was de buisgeleiding tot a_3' 10 Meter lang. Niettegenstaande het vloeibare ethyleen dezen langen weg had af te leggen werd de instelling van het bad op de gewenschte temperatuur (bijv. van — 120°) verkregen binnen een uur nadat de pompen in het cryogeen laboratorium in werking waren gesteld.

Als temperatuuraanwijzer diende daarbij in plaats van de weerstandsthermometer het thermoelement Θ, waarvan de beschermde soldeerplaats (verg. Med. no. 27 Juni '96) naast de proefbuis was geplaatst en op Pl. IV door het venstertje V'_2 zichtbaar is. De electromotorische kracht van het thermoelement wordt door de nulmethode vergeleken met die van een controle-thermoelement of die van een Westonelement.

Voor een zelfde temperatuurverschil waren de uitslagen op de schaal van den gevoeligen galvanometer nagenoeg even groot als bij het instellen volgens den weerstandsthermometer (zie § 5). Een voorbeeld van de bepaling van de waarnemingstemperatuur kan dan ook, nadat Pl. III. gegeven is, achterwege blijven.

IV. *Permanent bad van vloeibare stikstof onder gewonen of verlaagden druk.* In Meded. no. 14 (Dec. '94) werd een korte beschrijving gegeven van de temperatuurcascade door circulaties van chloormethyl, ethyleen en zuurstof. Ik heb ter gelegenheid van die beschrijving reeds opgemerkt, dat ik mij voorstelde aan de genoemde circulaties verdere toe te voegen, en dat, mocht het gelukken meer en meer deelen van de bestaande circulaties te vervangen door grootere of in de techniek tot ontwikkeling gekomen hulpmiddelen, de vrijkomende hulpmiddelen hun plaats zouden vinden in de nieuwe circulaties met zuivere of kostbare gassen. Een voorbeeld hiervan levert de toevoeging van een circulatie van stikstof aan de bestaande temperatuurcascade. Tot haar beschrijving geeft thans de voltooïng van eenige door haar mogelijk gemaakte metingen aanleiding.

Een stikstof circulatie is voor temperaturen tusschen — 195° en 210° bij metingen verre te verkiezen boven eene zuurstofcirculatie, daar de spanning, waaronder de zuurstof bij — 195° kookt, reeds zoo gering is, dat eene nauwkeurige regeling op constante temperatuur zeer moeilijk wordt. Daar het bereiden van zuivere stikstof in zoo groote hoeveelheden, als voor eene circulatie noodig zijn, niet zonder bezwaar is, moeten echter de compressor en de vacuumpomp van een stikstofcirculatie aan hooge eischen voldoen. De kwikcompressor en de hulpcompressor, die oorspronkelijk bij de tempera-

tmrcascade voor de zuurstofcirculatie dienden, en in 't algemeen voor samenpersing van zuiver gas gebruikt worden beantwoorden daaraan, en zij werden voor de stikstofcirculatie beschikbaar toen de Brotherhoodcompressor (verg. Med. N°. 14 Dec. '94 en Med, N°. 51 Sept. '99) de rol van geconjugeerde compressor in de zuurstofcirculatie der cascade kon overnemen.

De stikstof wordt bereid uit natriumnitriet. Behalve dat zij gewasschen wordt met ferrosulfaat en met zwavelzuur is zij nog over gloeiend koper en daarna weder door ferrosulfaat en door natronhydraat geleid, daar anders sporen van NO aanwezig blijven (kenbaar doordat het bij menging van het gas met lucht deze scherpriekend maakt) waardoor de kranen zouden verstoppen. (Ten einde sporen NO te verwijderen heb ik ook wel aan het gas eene met dit NO zoo na mogelijk equivalente hoeveelheid zuurstof toegevoegd en het na de menging door natronhydraat laten strijken). Het gas wordt opgevangen en voorloopig bewaard in gegalvaniseerd ijzeren vaten van 1 M³. inhond. Later wordt het uit zulk een vat verdrongen door warm met stoom uitgekookt water, en naar een kleine op olie drijvende gasklok van 500 Liter inhond geperst ; op den weg daarheen wordt het door natronhydraat en zwavelzuur geleid. Uit deze klok wordt het dan met behulp van den met glycerine gesmeerden hulpcompressor *AC* (zie Pl. VI en uitvoeriger Med. N°. 54 Sept. '99) en den kwikcompressor *HgC* (zie Pl. VI en uitvoeriger de zooeven genoemde Meded.) overgepompt in een bus van 18 Liter inhoud, waarbij het de droogbuizen D_1, D_2 gevuld met bijtende natron in pijpjes, doorloopt.

Pl. VI geeft een overzicht van de geheele circulatie met den cryostaat *Cr*, waarin de vloeibare stikstof door *a* wordt toegelaten en onder gewonen of gereduceerden druk op de gewenschte temperatuur verdampt. Het geheel heeft gediend bij de vergelijking van den platinaweerstandsmanometer met den waterstofthermometer, die ook in III behandeld werd. De enkele toestellen zijn vereenvondigd doch in juiste verhouding, de verbindingen geheel schematisch geteekend. De cryostaat met de bijbehoorende hulpinrichtingen voor gelijkmatige standvastige temperatuur zijn uitvoeriger te vinden op Pl. I, waar dezelfde letters zijn gebruikt. Anderzijds wordt Pl. I door Pl. VI aangevuld. Aan een overzicht van de geheele circulatie ontbreken alleen nog de gashonder en de vacuumketel van 5 M³ inhoud (zie § 5 voor het gebruik, dat hiervan gemaakt wordt), die echter van te groote afmeting zijn om met de afgebeelde op eenzelfde teekening te worden gebracht. In de schakeling der geleidingen bestaat een onbeteekenend verschil tusschen Pl. I en Pl. VI, daar

met *Erh.* 1' op Pl. VI is aangegeven de verbinding van de perszijde van een in V te beschrijven BURCKHARDT—WEISS Vacuumpomp *Bu Vac.*, waarin de zuigleiding *Erh.* 2 uitmondt, met een zuigpomp (welke ook *AC* van de circulatie kan zijn). Naast de leiding van V_1 naar V_{35} is verder geteekend wat daarvoor in de plaats moet treden bij vergelijking met de schakeling op Pl. IV.

RN is de bus waarin de stikstof gecomprimeerd is met behulp van *AC* en *HgC* door de droogbuizen D_1 en D_2, terwijl *Gaz* aanduidt de op olie drijvende gasklok van 500 liter inhoud. Uit de bus *RN* kan evenals direct uit den compressor door een laatste droogbuis D_3 met P_2O_5 de stikstof op behoorlijken druk in de condensatiespiraal *CS* worden toegelaten. Deze is geplaatst in een vacuumglas *B* met beschermingscylinder *A*. In *B* wordt door *Ox.liq* vloeibare zuurstof uit de zuurstofcirculatie van het cryogeen laboratorium toegelaten en wel uit de condensatiespiraal, die in de ethyleenkookflesch (Med. No. 14 Dec. '94) wordt afgekoeld. Zij ontwijkt door *Ox.vap*, waarbij op de gewone wijze een ruime veiligheidsbuis *S* aangebracht is, en wordt door een BROTHERHOOD-compressor met glycerine smering, ingericht als in Med. N°. 51 beschreven, in die spiraal gecomprimeerd, waarbij opgemerkt zij, dat wij den druk bij deze bewerking, lettende op de mogelijke ontploffing van een met zuurstof gemengd glycerine nevel, niet boven 80 atm. opvoeren. (Vergelijk de ontploffing beschreven in de Zeitsch. f. Kohlensäure Industrie 1903.)

De stikstofcondensator zelf is uitvoeriger geteekend op Pl. VII. Voor zoover deelen overeenkomen — met Pl. V., wat betreft de kap, met Pl. van Med. No. 51 wat betreft de regelkraan, die daar uitvoerig beschreven is, — zijn dezelfde letters gebruikt, voor zoover sommige deelen slechts weinig verschillen, zijn de letters met een accent meer voorzien. De kap is als bij den kleinen cryostaat Pl. V met carton en nikkelpapier inwendig bekleed, en de bovenste windingen van *CS*, worden weder door een ring van nikkelpapier beschermd. De condensatiespiraal bestaat uit den eigenlijken condensator CS_2 en den regenerator CS_1; hier is weder het beginsel toegepast dat van den aanvang af in het cryogeen laboratorium (zie Med. 14, Dec. '94) werd aangewend; de damp van de zuurstof wordt door de van onderen met de stop B''_{30} gesloten koker B''_2 gedwongen onmiddellijk langs de regeneratorspiraal te strijken. Een drijver van kurk dr_1 met een staalcapillair dr_2 waaraan een rietje d_3, de staalcapillair gaande door een glazen buisje B''_{31}, wijst als in de ethyleen kookflesch (zie Med. N°. 14 Dec. '94.) in de glazen buis W den stand van de vloeibare zuurstof aan.

De vloeibare stikstof wordt uitgelaten door de fijne regelkraan h h_3 van dezelfde soort als bij het toelaten van vloeibaar gemaakt gas in den cryostaat dient en voor de beschrijving waarvan wij verwijzen op Med. N°. 51 en 54.

Te vermelden is nag dat *Gaz'* aangeeft de verbinding met de in Med. N°. 54 beschreven hulpinrichtingen voor het werken met *HgC* en o.a. de gelegenheid aanbiedt om het gas naar den gashouder *Gaz.* terug te laten keeren.

V. *Inrichting van een* Burckhardt-Weiss *vacuumpomp ten dienste van eene circulatie voor lage temperatuur.* De bekende voortreffelijke vacuumpomp volgens het patent Burckhardt en Weiss is naar ik meen 't eerst door Olszewski voor het wegpompen van groote volumina gas, gelijk zich uit een bad van vloeibaar gemaakt gas onder gereduceerden druk ontwikkelen, gebruikt. In 't volgende worden een paar wijzigingen en hulpmiddelen aangegeven, waardoor bij een hoog vacuum behoud van volkomen zuiverheid van het gas verkregen kan worden. Een aldus ingerichte pomp kan ook in circulaties van kostbare gassen ingelascht worden. Zij heeft aldus gedurende verscheidene jaren hier uitstekend voldaan. De Burckhardt-pomp in haar geheel is reeds schematisch afgebeeld op Pl. VI lett. *Bu. Vac.*, de pompcylinder met schuifkast en het begin der toe- en afvoerbuizen met de daarbij aangebrachte hulpmiddelen zijn op Pl. VIII in zij-aanzicht fig. 1, boven-aanzicht fig. 2, en doorsnede fig. 3 gegeven. De bekende werking van zuiger en klep, de opvolgende communicatie der poorten 5 en 5' elk voor zich door de schuifholte 2 met de zuigpoort 1 of met de afvoerpoort 4, en onderling door de ringboring 3, is uit de doorsnede zonder meer op te maken. De pomp verplaatst 360 M³. per uur, zoodat bij zuiging onder 2 cM. druk ongeveer 10 M³. gas, normaal gemeten, circuleeren kan. Zij wordt te Leiden haast uitsluitend geconjugeerd met een of andere aan de perszijde zuigende tweede vacuumpomp gebruikt.

Voor het smeren en de in het volgende te beschrijven luchtdichte afsluitingen wordt uitsluitend beenderolie gebruikt, welke vooraf aan de luchtpomp onderzocht geen merkbare dampspanning blijk te bezitten.

In de techniek zijn gewone koordpakkingen voldoende, zij zijn echter door mij vervangen door manchetpakkingen als beschreven bij den compressor en hulpcompressor in Med. N°. 54. Jan. '00. De leeren ring van de manchet wordt als bij Pl. IV b_{41} aldaar gesteund door de caoutchoucring b_{42} (verg. voor een zuigmanchet E_{12} Pl. VII fig. 3 aldaar). De pakkingbussen zijn zoolang genomen, dat zij een dubbele manchet (een voor zuigen een voor persen) en een bronzen

opsluitstuk kunnen bevatten, doch in den regel bevindt zich daarin alleen de manchet voor zuigen.

Nieuw aangebracht zijn de bakken O_1 en O_2 zie ook Pl. VI met olie (of bij het oppompen van gassen, die niet met olienevel gemengd mogen worden, met glycerine) gevuld; zij dienen om de pakkingbussen van cylinder en klepkast volmaakt van de buitenlucht af te sluiten en tevens om de zuigerstang af te koelen. De deksels O_{10} en O_{20} beschermen de smeervloeistof tegen stof (of vocht).

Verder is voor de smeerpotjes $S_1 S_2$ de in fig. 7 nader toegelichte constructie gekozen. S_{12} is een gewoon oliepotje voor zichtbare cylindersmering in 't luchtledig. De deksel S_{128} is op de holle stang S_{1290} vastgeschroefd en drukt het glas S_{121} luchtdicht op de pakkingen. Men stelt met de vlengelmoer S_{123} de punt zóó, dat de olie langs de openingen S_{1291} in de ruimte S_{124} die door S_{125} met S_{126} in verband staat, regelmatig neerdruppelt, wat door het in koper gevatte glas zichtbaar is. Het oliepotje S_{12} is voor het hier beoogde doel geplaatst op een steel S_{13}, waaraan een glazen cylinder S_{11} op een aan S_{13} gesoldeerden koperen bodem met caoutchoucringen en trekbanden bevestigd is, welke met olie gevuld wordt. Het bakje is met een deksel S_{15} gesloten. Met behulp van S_{122} kan men nieuwe olie uit het reserve bakje in het eigenlijke smeerpotje toelaten. Toetreding van lucht door de smeerinrichting is op deze wijze afdoende voorkomen.

Eindelijk is tusschen de zuigbuis z en de persbuis p een veiligheidsklep aangebracht, waardoor aan den perskant de druk niet boven een in te stellen bedrag (gewoonlijk $^1/_4$ atmosfeer) kan stijgen. Men kan dus de pomp door laten loopen en kranen openen en sluiten naarmate het werk dit vordert. Het geraas van de veiligheidsklep waarschuwt, wanneer men de kranen niet goed behandeld heeft. In allen gevalle is geen bezwaar te duchten wanneer de afvoer van de pomp op een of andere wijze te gering wordt in verhouding tot den mogelijken aanvoer. Fig. 4 geeft schematisch deze verbinding aan, waarbij de enkele deelen op maat geteekend zijn; de veiligheidsklepkast zelf is verder in fig. 6 in doorsnede gegeven.

De zijbuis p_1 is door een koppeling K verbonden met de buis v_1, welke naar de ruimte onder de veiligheidsklep voert. De ruimte boven de veiligheidsklep staat met de zuigbuis door de zijbuis z_1 in verband. De breede klep v_3 is van onderen met een caoutchoucplaat bekleed en drukt daarmede op den smallen rand v_4. De veer v_5 wordt door den sleutel v_7 gespannen, terwijl de plaat v_8, waarop de moer v_{81} zich bevindt met pakking v_9 is vastgeschroefd op den rand v_{10}. De pakkingbus v_{11} bevindt zich evenals de zooeven-

genoemde pakking onder olie, waarboven weder een stofwerenddeksel c_{12}.

De koppeling K tusschen de buizen p_1 en v_1 kon niet zonder dat spanning in de buizen werd opgewekt met flenzen of met moeren op tappen gemaakt worden. Zij werd daarom op de volgende in fig. 5 afgebeelde wijze tot stand gebracht. Op p_1 is een verwijd stuk k_1 gesoldeerd, waarin c_1 past. De caoutchoucckoppeling k_2 is onder olie gebracht, waartoe gebruik gemaakt wordt van een rand k_3, die op p_1 en een rand k_4, die op z_1 gesoldeerd is. Over deze randen schuift men een wijd eind buis k_5, dat, met caoutchoucringen k_6 k_7 en trekbanden op k_3 en k_4 bevestigd, met deze een oliebakje vormt.

Behalve door de veiligheidsklepkast en de zooeven beschreven koppeling zijn de persbuis en de zuigbuis ook nog, (zie weder de schematische figuur 4, tot toelichting bij de fig. 1, 2. 3) verbonden door de kranen r_1, r_2, r_3, r_4 en in verband te brengen met een luchtpomp l, een verklikker i en een vacuummanometer m. Het gebruik dat van deze hulpinrichtingen in het bedrijf of bij de voorbereiding, het monteeren, onderzoeken, drogen, luchtledig maken, gemaakt wordt, behoeft niet verder te worden toegelicht. Het spreekt van zelf, dat de pomp niet in eene circulatie wordt ingelascht, voordat zij met gesloten zuig- en persleiding luchtledig gepompt langen tijd geloopen heeft en daarbij het vacuum onveranderd gebleven is.

Ik wil nog opmerken, dat van het beginsel der oliekoppeling in fig. 5 aangegeven ook dikwijls met voordeel gebruik gemaakt kan worden wanneer men wijde buizen te koppelen heeft, en zich daaraan geen flenzen of moeren en tappen bevinden (of het niet raadzaam is deze aan te brengen). Fig. 8 geeft de handelwijze aan, die alsdan gevolgd wordt. K'_1, K'_3 en K'_4 zijn losse stukken, die men schuift op de te koppelen buizen b_1 en b_2. Met de caoutchoucringen K'_{21}, K'_{22}, K'_3, K'_7, K'_6 brengt men onder bronzen trekbanden de sluiting tot stand. K'_{91} en K'_{92} dienen voor het inbrengen of aftappen der olie. Op deze wijze gelukt het altijd in korten tijd een volkomen luchtdicht sluitende koppeling te maken. Ook bij het aansluiten van de pompbuizen aan de leiding is bij f_1 en f_2 zie fig. 1 van dit middel partij getrokken op een wijze, die uit de figuur duidelijk is.

Aardkunde. — De Heer VAN BEMMELEN biedt eene verhandeling aan van den Heer J. LORIÉ, getiteld: *„Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen."* IV. Deze wordt in handen gesteld van de Heeren VAN BEMMELEN en VAN DIESEN om daarover in de volgende vergadering verslag uit te brengen.

Voor de Boekerij wordt aangeboden *a*, door den Heer MARTIN: 1°. P. G. KRAUSE „Die Fauna der Kreide von Temojoh in West-Borneo"; 2°. W. BERGT „Zur Geologie des Coppename- und Nickeriegebietes in Surinam (Holländisch-Guyana)" (Overdrukken uit »Sammlungen des Geologischen Reichs-Museums in Leiden"); *b*, door den Heer VAN BEMMELEN: „Das System ($Sb\,Cl_2$—$H\,Cl$—H_2O)" (Overdruk uit „Zeitschrift für Anorganische Chemie").

Na resumtie van het behandelde sluit de Voorzitter de Vergadering.

(11 Maart 1903).

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Zaterdag 28 Maart 1903.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 678.

In Memoriam Dr. H. C. DIBBITS, p. 679.

Verslag over eene verhandeling van Dr. J. LORIÉ: „Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen", p. 680.

TH. BEHRENS: „Het gedrag van eenige organische zuren tegenover metalen der cirium en yttriumgroep", p. 681.

P. H. SCHOUTE: „Betrekkingen tusschen diagonalen van parallelotopen". p. 683.

G. VAN ITERSON: „De aantasting van cellulose door aerobe mikro-organismen". (Aangeboden door den Heer M. W. BEIJERINCK), p. 686.

J. H. BONNEMA: „Eenige nieuwe onder-cambrische zwerfblokken uit het Nederlandsche diluvium". (Aangeboden door den Heer J. W. MOLL), p. 686.

C. A. LOBRY DE BRUYN en C. L. JUNGIUS: „Dissociatie in en kristallisatie uit vaste oplossing", p. 698.

E. H. BÜCHNER: „De omzetting van diphenyljodoninmjodide en -chloride en hare snelheid". (Aangeboden door den Heer C. A. LOBRY DE BRUYN), p. 700.

J. J. BLANKSMA: „Nitratie van symmetrisch dinitroanisol". (Aangeboden door den Heer C. A. LOBRY DE BRUYN), p. 705.

G. B. HOGENRAAD: „Over een Eisenrose van den St. Gotthard". (Aangeboden door den Heer J. L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK), p. 707.

P. TESCH: „Over den brekingsindex van gesteenteglazen". (Aangeboden door den Heer J. L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK), p. 710. (Met één plaat).

J. J. VAN LAAR: "Over het verloop der waarden van b bij waterstof in verband met een recente formule van Prof. VAN DER WAALS". (Aangeboden door den Heer J. D. VAN DER WAALS), p. 713.

H. A. LORENTZ: „Bijdragen tot de electronen-theorie", I, p. 729.

H. KAMERLINGH ONNES en H. H. FRANCIS HYNDMAN: „Isothermen van twee-atomige gassen en hun binaire mengsels. V. Nauwkeurige volumenometer en mengtoestel", p. 747. (Met 2 platen).

Aanbieding van Boekgeschenken, p. 754.

Vaststelling der April-vergadering, p. 754.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heer VAN BEMMELEN heeft bericht gezonden, dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

Ingekomen zijn:

1°. Missive van den Minister van Binnenlandsche Zaken dd. 10 Maart 1903 met verzoek om bericht of er Nederlandsche geleerden zijn — en zoo ja, welke — bereid zich buiten bezwaar van 's Rijks schatkist te laten afvaardigen naar het 1e Congres van toegepaste Scheikunde, dat van 2—8 Juni 1903 te Berlijn zal worden gehouden.

Deze missive zal beantwoord worden met de mededeeling, dat de Heeren C. A. LOBRY DE BRUYN en S. HOOGEWERFF bereid zijn de Regeering bij dit Congres te vertegenwoordigen, waarbij zal opgemerkt worden dat eerstgenoemde reeds door het Departement van Financiën is aangewezen als vertegenwoordiger in zake het Suikervraagstuk.

2°. Missive van den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid d.d. 9 Maart 1903 waarin bericht wordt, dat op de betaling van het subsidie voor de Geologische Commissie voor het loopende jaar orde is gesteld. Voor kennisgeving aangenomen.

3°. Circulaire waarin wordt medegedeeld, dat bij gelegenheid van den 100sten geboortedag van JEAN BOLYAI, de Hongaarsche Akademie van Wetenschappen heeft besloten den naam van dezen geleerde te vereeuwigen door het instellen van een prijs van 10000 Kr., welke voor het eerst in 1905 en later om de 5 jaar zal worden uitgereikt aan den schrijver van het beste werk over Wiskunde (in den meest uitgebreiden zin).

4°. Circulaire van de 75ste Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte van 20 tot 26 September te Cassel te houden.

Beide circulaires worden voor kenisgeving aangenomen.

5°. Schrijven van Mevr. de Wed. T. ZAALBER—SCHOLTEN, waarbij zij het fotografisch portret van wijlen haren echtgenoot aan de Akademie aanbiedt.

Zal beantwoord worden met een schrijven, waarin de dank der Akademie wordt betuigd.

Verder is ingekomen het bericht van overlijden van den Heer

HENDRIK CORNELIS DIBBITS,

welk bericht met een brief van rouwbeklag is beantwoord.

De Voorzitter brengt hulde aan zijne nagedachtenis in de volgende woorden:

Voor de vierde maal in dit zittingsjaar verloor onze afdeeling een harer leden door het overlijden van den oud-hoogleeraar H. C. Dibbits op 64-jarigen leeftijd, te Utrecht, waar hij het grootste gedeelte van zijn leven had doorgebracht.

Hij was daar geboren en opgevoed, had daar zijne akademische studiën volbracht en er van 1876 tot 1902 den leerstoel van de anorganische scheikunde ingenomen. Alleen de jaren van 1864 tot 1876 bracht hij als docent bij het middelbaar onderwijs te Zutfen en te Amsterdam door, en het is vooral gedurende zijn verblijf in laatstgenoemde plaats, dat hij de uitkomsten van zijne onderzoekingen en proefnemingen in het maandblad voor natuurwetenschappen bekend maakte. Deze onderzoekingen betroffen de dissociatie van zouten in waterige oplossing, de oplosbaarheid van zouten in water en hunne dubbele ontleding, het watergehalte van zouten enz., en deden Dibbits kennen als een nauwkeurig waarnemer.

Onze zittingen bezocht hij aanvankelijk zelden, in de laatste jaren in het geheel niet, zoodat vele onzer hem weinig kenden, maar zij die hem meer ontmoetten, waardeerden den eerlijken bescheiden man, aan wien wij na het neerleggen van zijn ambt nog zoo gaarne eenige jaren van rust hadden toegewenscht.

Aardkunde. De Heer VAN DIESEN brengt, ook namens den Heer VAN BEMMELEN, het volgende verslag uit over Dr. J. LORIÉ's verhandeling: *„Beschrijvingen van eenige nieuwe grondboringen"*.

In het, op de vorige vergadering uitgebrachte, Jaarverslag der Geologische Commissie werd medegedeeld, dat Dr. LORIÉ het onderzoek op zich had genomen van de aardmonsters uit eenige nieuwe grondboringen afkomstig, en tevens de sluisput te Ter Neuzen zoude in oogenschouw nemen.

In de verhandeling die op diezelfde vergadering namens Dr. LORIÉ is ingediend, en in onze handen is gesteld ter wille van een Verslag, heeft deze de uitkomsten van zijn onderzoek samengevat.

In de sluisput vond Dr. LORIÉ op eene diepte van 1 tot $2^1/_2$ M. de overblijfselen van een onderaardsch bosch in eene op zand rustende veenlaag, vol boomstronken. In de sluisput zijn ongeveer 6000 M^3 veen en hout uitgegraven. Het hout was afkomstig van eiken, benken en hoofdzakelijk dennen. De boomen zijn op het veen gegroeid, niet op den daaronder liggenden zandgrond. In verband met dit feit, en met de hoogten van vloed en eb, wordt de belangrijke uitkomst afgeleid, dat de bodem hier ongeveer 6 M. gedaald is, sinds het begin der veenvorming, en later met eene laag zeeklei bedekt.

In de tweede plaats onderzocht Dr. LORIÉ grondmonsters uit een negental boringen. Eene daarvan werd verricht te Walsoorde in Staats-Vlaanderen tot eene diepte van 30 M., en de overigen in het Maasgebied (Voorne, Overflakkee, Hoeksche Waard, IJsselmonde), te Hellevoetsluis en Nieuwe Sluis, Nunnansdorp, Ooltgensplaat, Hoogvliet. Verscheidene niet onbelangrijke uitkomsten werden daarbij verkregen, ten opzichte van verschillende vraagstukken; zooals omtrent de bovenste en eene tweede diepere *Veenlaag* in het Nederl. alluvium, de diepte waarop het *Diluvium* onder dat *Alluvium* aanvangt, en het voorkomen van eene *Tertiair*-laag.

1°. De diepere veenlaag werd bereikt op 9 tot 9,65 M. bij Nunnansdorp, en op 18 tot $18^1/_4$ M. bij Nieuwesluis, terwijl 19 M. de grootste diepte is, waarop die diepere veenlaag tot nog toe gevonden is. Door deze waarnemingen zijn, in verband met de uitkomsten van vroegere onderzoekingen van boringen door Dr. LORIÉ, weder nieuwe schakels gevonden in den keten der groote bovenste veenlaag, en der tweede diepere veenlaag, tusschen Hoogvliet (in IJsselmonde) en Ter Neuzen.

2°. De diepte, waarop het Diluvium aan het Voornsche kanaal aanvangt, bedraagt 20 en 23.6 Meter — A. P.

3°. Te Walsoorde in Waalsch-Vlaanderen vangt eene Tertiaire laag aan op 29.5 M. — A. P. onder enkel Alluvium, welke tot

42 M. — A. P. is aangeboord; zij is als eene onderste Plioceenvorming (Coralline crag, système Diestien) herkend uit eene menigte van fossielen: tien soorten van Bryozoën, en eenige Brachiopoden, Lamellibranchiën, Gasteropoden. De jongere lagen tusschen deze Plioceenvorming en het Alluvium ontbreken.

Ten laatste werden 2 diepe boringen nabij Eindhoven (bij Woensel en bij Stratum) onderzocht. De uitkomst daarvan was, dat hier weinig verband bestaat tusschen de lagen dezer nabij elkander gelegene plaatsen, hetgeen te verklaren is uit den lensvorm der diluviale afzettingen. Te Woensel liggen 30 M. Zanddiluvium op Grinddiluvium tot 54 M.; te Stratum komen belangrijke afzettingen van klei of leem tusschen het Zanddiluvium voor, en op 25 M. vangt het Grinddiluvium als een grofzand met keitjes aan.

Aangezien door Dr. Lorié's steeds voortgezet onderzoek van de talrijke boringen, die thans in Nederland verricht worden, onze kennis van de ondergrondslagen en vormingen weder is uitgebreid, hebben wij de eer aan de Akademie voor te stellen deze bijdrage in hare werken op te nemen als N°. 32 van de Mededeelingen omtrent de Geologie van Nederland, verzameld door de Commissie voor het Geologisch onderzoek.

De verslaggevers:
J. M. van Bemmelen.
G. van Diesen.

Leiden en 's-Gravenhage, Maart 1903.

Scheikunde. — De Heer Th. H. Behrens doet, eene mededeeling *„Over het gedrag van eenige organische zuren tegenover metalen der cerium- en yttriumgroep.*

I. Onder de *retzuren* komt hier in de eerste plaats het *mierenzuur* in aanmerking. De formiaten der metalen der ceriumgroep kunnen gemakkelijk tot kristallisatie gebracht worden en leveren hierbij dubbelbrekende pentagoondodekaeders, terwijl de formiaten van zirkonium, thorium en van de metalen der yttriumgroep gemakkelijk oplosbaar zijn. Men heeft dus aan ammoniumformiaat, waarbij een weinig mierenzuur gevoegd wordt, een uitmuntend middel, de metalen der ceriumgroep van andere zeldzame elementen te scheiden en anderzijds kan men van de nitraten van cerium of lanthaan gebruik maken, om de aanwezigheid van mierenzuur naast andere vluchtige zuren aan te toonen. De formiaten van metalen der *yttriumgroep* zijn moeilijk tot kristallisatie te brengen. Oplossingen, die bij kook-

hitte geconcentreerd zijn, worden na eenige uren troebel, en laten na toevoegen van water een wit poedervormig bezinksel vallen, dat moeielijk door water, gemakkelijk door verdund mierenzuur opgelost wordt. Dit basisch formiaat laat bij gloeihitte een geel oxide achter, dat door Marignac voor het oxide van een nieuw element werd aangezien. Bij nader onderzoek is mij gebleken, dat het ijzer bevatte en dat door voorzichtige precipitatie met zwavelammonium preparaten konden verkregen worden, die in gloeihitte wit bleven. Het absorptiespektrum van oplossingen, die op deze wijze gezuiverd waren, wees op een hoog gehalte aan *erbium*, dat zich tronwens in basisch formiaat zal gaan ophoopen, even als in basisch nitraat bij toepassing der scheidingsmethode van Bahr en Bunsen. De uitkomst van dit onderzoek heeft mij in hooge mate doen twijfelen aan het bestaan van het element *terbium*.

Wordt bij het basisch formiaat een weinig azijnzuur gevoegd, zoo ontstaan weldra fraaie piramidale kristalletjes van een dubbelzout, die door een overmaat van azijnzuur of mierenzuur opgelost worden. Een analoog dubbelzout is bekend van acetaat en formiaat van lood, maar, terwijl loodformiaat tot de moeielijk oplosbare zouten behoort, staan wij met de moeilijk oplosbare dubbelzouten der yttriumgroep voor het geval, dat beide componenten in hooge mate oplosbaar zijn en moeielijk tot kristallisatie te brengen.

II. *Oxyretzuren.* In het jaar 1895 werd door den Heer P. Waage bekend gemaakt, dat melkzuur met metalen der yttriumgroep moeielijk oplosbare verbindingen levert, en zonderlinger wijze vindt men in de Chemikerzeitung (1895, blz. 1072) deze reactie opgegeven als kenmerkend voor erbium. Dit is onjuist, men heeft hier met eene groepenreactie te doen, en wel naar weerszijde. Ammoniumlaktaat doet in oplossingen van yttrium, erbium en ytterbium na korten tijd bruinachtig doorschijnende spheroides (50—80μ) ontstaan, die een fraai polarisatiekruis vertoonen, in sterk verdunde oplossingen ook naalden van 100—120μ. In tegenwoordigheid van vrij melkzuur is de reaktie tot de yttriumgroep beperkt. Glykolzuur kan het melkzuur vervangen, langzamer treedt de reaktie op met α-oxyboterzuur, nog trager met iso-oxyboterzuur, zij blijft uit met β-oxyboterzuur. Dus eene groepenreaktie op de yttriumgroep en anderzijds op α-oxyvetzuren. Voor het opsporen van yttrium kan melkzuur in gevoeligheid en vlugheid der reaktie niet met oxaalzuur rivaliseeren, daarentegen heeft yttriumnitraat in het bakteriologisch laboratorium der Pol. School reeds goede diensten bewezen voor het opsporen van melkzuur in gistingsprodukten.

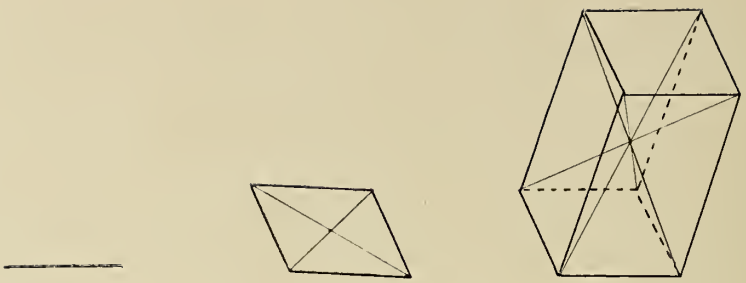
III. *Aliphathische dikarbonzuren.* Appelzuur sluit zich bij de oxyvet-

zuren aan. De wijnzuren en het citroenzuur leveren gemakkelijk oplosbare verbindingen.

Van veel meer belang is het gedrag van *barnsteenzuur*, reeds bij vroegere gelegenheid besproken (Arch. Neerl. 1901, blz. 67), van fumaarzuur en de naast verwante dikarbonzuren. *Glutaarzuur* sluit zich nauw bij barnsteenzuur aan, de reaktie is echter merkbaar vertraagd en de kristallen vallen kleiner uit. *Pyrowijnzuur* gaf gemakkelijk oplosbare verbindingen, terwijl het *inaktiere monobroombarnsteenzuur* met cerium en lanthaan verbindingen leverde, die in vorm en afmetingen niet van de succinaten te onderscheiden waren. Het ammoniumzout van *maleïnezuur* geeft in oplossingen van metalen der cerium- en yttriumgroep geen neerslag, terwijl toevoeging van *ammoniumfumaraat* spoedig kristallisatie van scherp omlijnde rhomboidale plaatjes (70μ) ten gevolge heeft. Al deze fumaraten hebben eenerlij vorm, het ontstaan van mengkristallen wordt intusschen beperkt door meerdere oplosbaarheid der fumaraten der yttriumgroep. De fumaraten der ceriumgroep zijn zoo moeilijk oplosbaar, dat ceronitraat goede diensten bewijzen kan voor opsporing van *fumaarzuur naast maleïnezuur* en zelfs voor kwantitatieve scheiding. Additie van broomim aan fumaarzuur leidt tot *s-dibroombarnsteenzuur*. Het gedrag van het laatstgenoemde beantwoorde niet aan dat van fumaarzuur, maar kwam met dat van maleïnezuur overeen.

Van methylfumaarzuur zoude men, op het gedrag van pyrowijnzuur afgaande, vrij oplosbare verbindingen verwachten. Voor itakonzuur en citrakonzuur wordt dit door de proef bevestigd, daarentegen reageert *ammonium-mesakonaat* in oplossingen van metalen der cerium- en yttriumgroep op dezelfde wijze als het succinaat en fumaraat, alleen veel trager en met kleinere kristallen (15—30μ).

Wiskunde. — De Heer Schoute spreekt over: *„Betrekkingen tusschen diagonalen van parallelotopen"*, met het streven door een eenvoudig voorbeeld aan te wijzen, hoe het mogelijk is, dat onderzoekingen omtrent meerdimensionale figuren leiden tot nieuwe stellingen omtrent figuren onzer driedimensionale ruimte. Dit voorbeeld heeft, zooals de titel aangeeft, betrekking op die figuren, welke in de ruimten met meer dan drie afmetingen de bekende reeks voortzetten en daarom met den familienaam van parallelotopen kunnen worden aangeduid; daarbij wordt hier onder diagonaal dan steeds een lijn verstaan, die — door het inwendige der ingesloten ruimte heen — twee overstaande hoekpunten vereenigt.



lijnsegment, *parallelogram,* *parallelopipedum,...*

Fig. 1.

Nu kan het *eerstens* de aandacht trekken, dat het aantal diagonalen van het parallelotoop zich verdubbelt bij het telkens toevoegen van een nieuwe afmeting, terwijl het aantal der de figuur bepalende gegevens, hoewel eerst grooter dan het aantal diagonalen, minder sterk aangroeit dan dit; dit wordt toegelicht door de volgende kleine tabel, waarin onder elkaar de bij elkaar behoorende waarden van het aantal n der afmetingen, het aantal d der diagonalen en het aantal g der bepalende gegevens zijn aangewezen, terwijl de beteekenis van h later wordt opgegeven.

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	. . . . n
d	2	4	8	16	32	64	128	256	512	. . . . 2^{n-1}
g	3	6	10	15	21	28	36	45	55	. . . . $\frac{1}{2}n(n+1)$
h			1	5	16	42	99	219	466	. . . . $2^{n-1} - \frac{1}{2}n(n-1) - 1$

Hiernit blijkt dan *ten tweede*, dat men bij de constructie van parallelogram en parallelopipedum alle diagonalen als bepalende gegevens gebruiken kan, doch dat dit niet meer het geval kan zijn bij het parallelotoop P_5 met vijf en bij de daarna volgende parallelotopen P_6, P_7 . . . met nog meer afmetingen. En daarnit volgt dan weer *ten derde*, wat hier hoofdzaak gaat worden, dat er tusschen de 16 diagonalen van P_5 minstens één betrekking bestaan moet en dit aantal betrekkingen bij P_6, P_7 . . . achtereenvolgens tot 32—21 of 11, 64—28 of 36, . . . klimmen moet. Wil men dan *ten vierde* deze betrekkingen opsporen, — en doet men dit door de lengte der ribben onder de gegevens op te nemen —, dan blijkt, dat de som der vierkanten der diagonalen, steeds gelijk aan de som der vierkanten der ribben, tevens bekend is, en er nu verder tusschen de diagonalen nog slechts homogene vergelijkingen optreden, waarvan het aantal als t in de boven gegevene tabel is aangewezen; zoodat zich reeds bij het parallelotoop P_4 een betrekking tusschen de diagonalen opdoet. Deze eenvoudige betrekking kan als volgt worden

uitgesproken: Verdeelt men (fig. 2) de acht hoekpunten van een der acht begrenzende parallelopipeda der vierdimensionale figuur in twee groepen (A_1, A_2, A_3, A_4) en (B_1, B_2, B_3, B_4) niet aangrenzende hoekpunten, dan is de som van de vierkanten der in de vier punten A uitkomende diagonalen gelijk aan de som van de vierkanten der vier overigen, die in de punten B uitkomen. En hiernit volgt dan, als O het gemeenschappelijk midden der acht diagonalen is, de vergelijking

$$OA_1^2 + OA_2^2 + OA_3^2 + OA_4^2 = OB_1^2 + OB_2^2 + OB_3^2 + OB_4^2,$$

of in woorden: Verdeelt men de acht hoekpunten van een parallelopipedum in twee groepen van vier niet aangrenzende punten, dan is de som van de vierkanten der afstanden van een geheel willekeurig

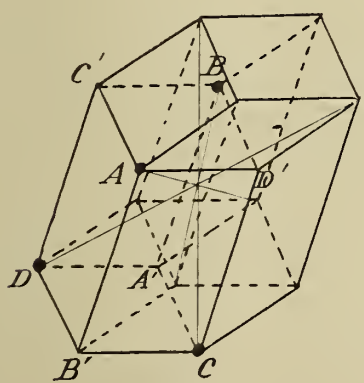


Fig. 2.

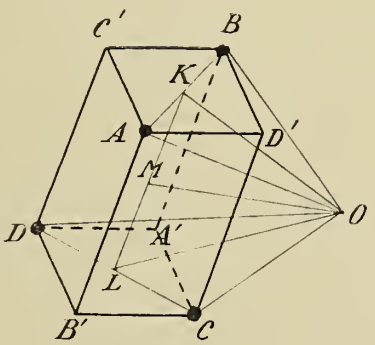


Fig. 3.

punt O tot de punten van elk der beide viertallen dezelfde. Onderstelt men nu nog *ten vijfde*, dat dit punt O met het parallelopipedum in dezelfde driedimensionale ruimte, laat mij zeggen in onze ruimte ligt, dan vindt men ten slotte de volgende in onze stereometrie tehuis behoorende stelling:

„Verbindt men (fig. 3) een willekeurig punt O der ruimte met „twee viertallen van niet aangrenzende hoekpunten eens parallelo„pipedums, zoo verkrijgt men twee viertallen van lynsegmenten, „waarvoor de som der kwadraten dezelfde waarde heeft".

Deze eenvoudige stelling, die ik tot heden in geen leerboek aantrof, wordt natuurlijk gemakkelijk bewezen; men behoeft er slechts de formule voor de mediaan in een driehoek voor te kennen. Met behulp dezer formule vindt men, dat — op niet van de plaats van O afhangende grootheden na — de som van OA_1^2 en OA_2^2 door tweemaal $OC_{1,2}^2$, de som van OA_3^2 en AO_4^2 door tweemaal $OC_{3,4}^2$

en tweemaal de som van $OC^2_{1,2}$ en $OC^2_{3,4}$ door viermaal OM^2 kan vervangen worden; waarnit dan blijkt, dat men voor de beide in de stelling genoemde sommen — op *dezelfde* niet van O afhangende grootheden na — dezelfde waarde, namelijk viermaal OM^2, vindt, enz.

Ten slotte zij opgemerkt, dat het niet ons doel is, zij het ook slechts eenigen nadruk te leggen op bovenstaande naar het schijnt tot heden toevallig onopgemerkt gebleven stelling. Evenmin, dat het er ons om te doen is te laten uitkomen, dat bij elk paralletotoop P_n de diagonalen en de ribben gelijke sommen van vierkanten leveren en alle mogelijke betrekkingen tusschen diagonalen onderling zich in den boven aangegeven vorm laten voorstellen. Terwijl we hiervoor verwijzen naar een eerstdaags in de „Archives Teyler" verschijnende studie, herhalen we hier, dat deze korte mededeeling haar ontstaan dankt aan onze begeerte ook aan niet-wiskundigen van professie door een eenvoudig voorbeeld te doen zien, hoe de studie der meerdimensionale meetkunde o. a. ook tot de ontdekking van nieuwe stellingen van planimetrie of stereometrie voeren kan.

Bacteriologie. — Namens den Heer Beyerinck wordt eene mededeeling aangeboden van den Heer G. van Iterson over: *„De aantasting van cellulose door aerobe mikro-organismen."*

(Deze mededeeling zal worden opgenomen in het Verslag der volgende vergadering).

Aardkunde. — De Heer Schoute biedt namens den Heer Moll een mededeeling aan van den Heer J. H. Bonnema te Leeuwarden: *„Eenige nieuwe onder-cambrische zwerfblokken uit het Nederlandsche diluvium."*

1. In het geologisch-mineralogisch Instituut te Groningen bevindt zich een stuk zandsteen, dat ik voor een paar jaar te Odoorn in de provincie Drente vond. Met zoutzuur geeft het geene opbruising, zoodat het geene koolzure kalk bevat. De zandkorrels zijn klein, maar met de loupe goed te onderscheiden en bezitten een sterken glans.

De kleur van dit zwerfblok is voornamelijk donkergrijs. Op sommige plaatsen is het bruinachtig. Bovendien bezitten wormvormige gedeelten van verschillende lengte en ter breedte van ongeveer 6 mM. eene lichtgrijze kleur.

Hoogstwaarschijnlijk hebben we hier te doen met een stuk onder-

cambrische zandsteen, waarin eene dier problematische zaken, welke wel wormgangen genoemd worden, voorkomt. Van de als Scolithus linearis Hall beschrevenen onderscheiden zij zich, doordat ze niet recht zijn en niet evenwijdig loopen. Meer gelijken ze op die buizen, welke door Torell [1]) als Scolithus errans van Hardeberga en Andrarum beschreven zijn. Van deze van Scolithus linearis Hall verschillende wormgangen heeft men echter volgens Holst [2]) onderscheiden soorten, terwijl ze ook in verschillende niveau's worden aangetroffen. Ze zijn door dezen geoloog, behalve van verschillende plaatsen in de buurt van Simrishamn, ook nog vermeld uit de omstreken van Kalmar.

Met den zandsteen van Hardeberga, waarin Scolithus errans Torell gevonden wordt, komt het zwerfblok van Odoorn niet overeen. Volgens Moberg [3]) is deze zandsteen grauwgroen en hebben de wormgangen eene donkere kleur. Ook op den zandsteen van Andrarum (Forsemölla) gelijkt het niet. Volgens Tullberg [4]) is het een witte kwartsietische zandsteen met gele wormgangen.

Tevens verschilt het zwerfblok van de door Holst uit de buurt van Kalmar vermelde „Kråksten", welke groengrauw is. Van de door Holst uit de omstreken van Simrishamn beschreven zandsteensoorten met wormgangen verschilt diegene, welke ten westen van Raskarum voorkomt, doordat zij witachtig is en die uit de buurt van Ljunglyckorna, omdat de wormgangen eene donkere kleur bezitten. De zandsteen, welke volgens dezen ten Noord-westen van Raskarum aangetroffen wordt, kan in kleur met het zwerfblok van Odoorn overeenkomen. Hij vermeldt n.l. dat deze soms vuilgrauw is. Ongelukkig wordt echter niet meegedeeld, welke kleur de wormgangen bezitten.

Of een dergelijke zandsteen nog als vaste rots aanwezig is, kan derhalve niet met zekerheid vermeld worden.

Ook omtrent het voorkomen van dergelijke zwerfblokken in het Duitsche en Nederlandsche diluvium heb ik niets kunnen vinden.

II. Voor eenige jaren maakte ik eene excursie in de omstreken van Mummerwonde in gezelschap van den Heer J. Botke, destijds

[1]) Torell, Petrificata Suecana formationis cambricae. Lunds Univ. Årsskrift. 1869. Tom. VI. pag. 12.

[2]) Holst. Beskrifning till kartbladet Simrishamn-Sveriges geologiska Undersökning. 1892. Ser. Aa. N°. 109, pag. 13.

Holst. Bidrag till kännedomen om lagerföljden inom den kambriska sandstenen. Sveriges geologiska Undersökning, 1893. Ser. C. N°. 130, pag. 6, 13, 14.

[3]) Moberg. Geologisk vägvisare inom Fogelsångstrakten. 1896. pag. 30.

[4]) Tullberg. Om Agnostus-arterna i de kambriska aflagringarne vid Andrarum. Sveriges geologiska Undersökning. 1880. Ser. C N°. 42, pag. 3.

onderwijzer aldaar en thans leeraar te Nijmegen. Ten Westen van dit in het N. O. der provincie Friesland gelegen dorp vonden we in het zand, dat aan den kant van een pas gegraven vaart lag, twee plaatvormige stukken zandsteen, welke precies op elkaar passen en derhalve vroeger een geheel uitgemaakt hebben. Van het dikste stuk zijn de afmetingen ongeveer 20, 10 en 4,5 cM. Het andere bezit ook de beide eerste afmetingen, maar de derde is 3 cM.

Deze stukken trokken mijne aandacht, doordat daarin vele min of meer volkomen steenkernen en afdrukken van pyramidale Hyolithusschalen voorkomen. Deze hebben bijna allen hun spits einde naar denzelfden kant gericht, hetgeen zeker aan de werking van stroomend water toegeschreven moet worden.

Deze zwerfblokken bestaan uit harde, grijze, zeer fijnkorrelige zandsteen. Met zoutzuur geven ze geene opbruising. Hier en daar treden kleine, geel-bruine vlekken op. Dezelfde kleur bezitten sommige steenkernen en hunne omgeving.

De steenkernen zijn recht en nemen langzaam in breedte toe. De dorsale zijde is plat of iets concaaf, bij den mond iets convex. Deze zijde is naar voren niet verlengd, zoodat we met het subgenus Orthotheca te doen hebben. Behalve de dorsale zijde is de oppervlakte der steenkernen gelijkmatig gewelfd. De dwarsdoorsnede heeft daardoor ongeveer den vorm van eenen cirkel, waarvan een segment afgesneden is. Naar het spitse einde worden ze min of meer driehoekig. Bij eene steenkern, welke niet in zijne geheele lengte blootgelegd is, laat het zichtbare gedeelte beslniten tot eene lengte van ongeveer 35 m.M. en tot eene breedte bij den mond van 7 m.M.

Uit deze eigenschappen blijkt voldoende, dat deze steenkernen afkomstig zijn van de Hyolithus (Orthotheca)-soort, welke door Holm[1]) beschreven en afgebeeld is als Hyolithus (Orthotheca) de Geeri.

Holm vermeldt reeds, dat zandsteen met Hyolithus de Geeri ondercambrisch is. Op welke gronden deze uitspraak berust, heb ik echter niet in zijn werk kunnen vinden. Vermoedelijk besluit hij het uit de geaardheid van het gesteente. Destijds was zandsteen met Hyolithus de Geeri nog niet als vaste rots bekend. Ook nu heb ik in de litteratuur, waarover ik beschik, niet kunnen vinden, dat zandsteen met Hyolithus de Geeri als zoodanig bekend is. Voor zoover ik kan nagaan, was deze Hyolithus-soort, toen Holm haar beschreef, ook niet aangetroffen in gezelschap van een fossiel, waardoor de onderdom bepaald kon worden. Later werden door Moberg[2]) vele exem-

[1]) Holm. Sveriges Kambrisk-Siluriska Hyolithidae och Conulariidae. Sveriges geologiska Undersöknung. Ser. C. No. 112. pag. 54.

[2]) Moberg. Sveriges älsta kända Trilobiter. Geol. Fören. in Stockholm förhandlingar 1899. Bd. 21. Häft 4. pag. 324.

plaren gevonden in een paar groote zandsteenblokken, welke hem zijn materiaal voor de beschrijving van de nieuwe trilobietensoort Holmia Lundgreni leverden. Deze lagen in de nabijheid van het Tunbyholmermeer in het Oosten der provincie Schonen, terwijl volgens hem in de nabijheid een dergelijk gesteente met resten van trilobieten als vaste rots voorkomt. Daar Moberg vermeldt, dat zandsteen met Holmia Lundgreni ouder is dan die met Holmia Kjerulfi Linrs, was dit waarschijnlijk ook het geval met de zandsteenlagen, waarvan de zwerfblokken van Murmerwonde vroeger een gedeelte uitgemaakt hebben.

Uit de beschrijving, welke Moberg van het gesteente der zwerfblokken met Holmia Lundgreni geeft, blijkt, dat het in sommige opzichten overeenkomt met dat van de zwerfblokken van Murmerwonde. Beide zijn zeer fijnkorrelig en bevatten geen koolzure kalk. Ook in kleur schijnt het verschil, ten minste voor sommige gedeelten van de Zweedsche zwerfblokken, niet groot te zijn, daar Moberg vermeldt, dat de door hem beschreven zandsteen voornamelijk helder lichtgrijs is, maar soms kleine, bruine vlekjes van ferrihydroxyd bevat. In mijne zwerfblokken komen echter geen stukken phosphoriet voor, gelijk wel het geval is met die uit de nabijheid van het Tunbyholmermeer.

Behalve de zooeven besproken zwerfblokken werden zulke van zandsteen met resten van Hyolithus de Geeri volgens Holm in Schonen ook nog gevonden bij Simrishamn en Köpinge.

Dezelfde schrijver vermeldt, dat dergelijke in Duitschland verzameld werden bij Rüdersdorf in de nabijheid van Berlijn en bij Bützow in Mecklenburg. Uit de beschrijvingen, welke hij van deze stukken geeft, volgt, dat ze petrographisch niet met die van Murmerwonde overeenkomen. Het meest doet dit nog het zwerfblok, dat te Rüdersdorf door Prof. de Geer gevonden werd. Mijne stukken bevatten echter geen kleine glimmer-blaadjes.

Ook in ons land zijn nog nergens overeenkomstge zwerfblokken van Hyolithus-zandsteen aangetroffen. De eersten werden vermeld door van Calker[1]). Deze zijn afkomstig van Steenbergen in het Noorden der provincie Drente en zijn alle drie aan elkaar gelijk. Uit de beschrijving, welke van Calker van de daarin voorkomende steenkernen geeft, vermoedde Holm reeds, dat deze afkomstig zijn van Hyolithus de Geeri. Deze zwerfblokken bestaan echter uit donker

[1]) Van Calker. Ueber ein Vorkommen von Kantengeschieben und von Hyolithus- und Scolithus-Sandstein in Holland. Zeitschr. d. Deutsch. geol. Gesellschaft. Jahrg. 1890. pag. 581.

aschgrauwe zandsteen, zoodat ze in kleur verschillen van die van Murmerwonde.

Later werden door mij[2]) nog 2 stukken Hyolithus-zandsteen vermeld. Het eene is afkomstig van Kloosterholt (Heiligerlée) en het andere van Roden in het Noorden der provincie Drente. Het eerste is een klein, van binnen geelgrijs en van buiten bruinachtig stuk fijnkorrelige zandsteen, waarin een paar fragmenten van steenkernen van Hyolithus-schalen voorkomen. Hiervan bestaan een paar uit eene donkerbruine massa, terwijl bij een paar anderen de oppervlakte lichtgrijs gekleurd is. Een der steenkernen vertoont de voor Hyolithus de Geeri karakteristieke dwarsdoorsnede. Het zwerfblok van Roden is een vrij groóte zandsteenplaat, welke voornamelijk afdrukken van pyramidale Hyolithus-schalen bevat. Deze heeft van binnen eene roodachtige en van buiten een lichtgrijze kleur.

Waar de zandsteenlagen, waarvan de zwerfblokken van Murmerwoude vroeger een gedeelte uitgemaakt hebben, vroeger als vaste rots aanwezig geweest zijn, is, zooals uit het voorgaande blijkt, niet met zekerheid uit te maken. Vermoedelijk bevindt deze plaats zich in de nabijheid van de Westkust van het Zuidelijk gedeelte van Zweden.

III. Dat de kennis van onze sedimentaire erratica nog zooveel te wenschen overlaat, is zeker voor een gedeelte daaraan toe te schrijven, dat er nog zoo weinig verzameld is. Ook niet-geologen kunnen zich, door hun onderzoek, verdienstelijk maken gelijk nu weer bewezen is door Prof. Dr. J. C. Kapteyn, hoogleeraar aan de Groninger Universiteit.

Door dezen bekenden Astronoom, die 's zomers te Vries in het Noorden van de provincie Drente verblijf houdt, werden gedurende den vorigen zomer de omstreken van dit dorp op sedimentaire zwerfblokken onderzocht. Hieraan danken we een stuk, dat zeker het meest interessante der hier beschreven zwerfblokken is.

Even buiten bovengenoemd dorp werd aan den weg naar Donderen een plaatvormig klein 3 c.M. dik zwerfblok gevonden, waarvan de grootste afmeting 14 c.M. is. Het bestaat uit door ferrihydroxyde geelgrijs gekleurde zandsteen. Aan de oppervlakte is het bruinachtig. Met zontzuur geeft het geen opbruising. De zandkorrels zijn meerendeels zeer klein en moeielijk te onderscheiden. Tusschen deze liggen grootere, die doorzichtig zijn. Deze laatsten hebben hoogstens een

[2]) Bonnema. De sedimentaire zwerfblokken van Kloosterholt (Heiligerlee). Versl. v. d. Koninkl. Akad. v. Wetenschappen 1898. pag. 450.

Van Calker, Ueber eine Sammlung von Geschieben von Kloosterholt. Zeitschr. d. Deutsch. geol. Gesellsch. Jahrg. 1898. pag. 234.

diameter van $^1/_2$ m.M. en zijn meestal in evenwijdige vlakken gerangschikt, waardoor aan de zijkanten een onduidelijke laagsgewijze bouw zichtbaar wordt. Aan eene der vlakke zijden bevinden zich nog gedeelten van een paar dunne lagen. In het gesteente vertoonen zich vele kleine holten, die blijkbaar vroeger opgevuld waren met organische resten.

Op beide platte zijden komen trilobieten-resten voor. Op de eene zijn de belangrijkste een afdruk van een middenschild met eene lengte van ± 8 mM. en eene 10 mM. lange steenkern, waarvan de in ijzerhydroxyde omgezette schaal nog voor een klein gedeelte aanwezig is. Op de andere platte zijde bevindt zich het voorste gedeelte van een afdruk van een veel grooter middenschild, dat ongeveer eene lengte 15 mM. gehad heeft.

Zonder twijfel zijn deze drie resten, welke in vele punten met elkaar overeenkomen, afkomstig van dezelfde trilobieten-soort. De beide eersten zijn van jongere individus, terwijl de laatste afkomstig is van een min of meer volwassen exemplaar.

Bij de jonge individus was de glabella convex een weinig langer dan breed, terwijl ze naar voren weinig in breedte afnam. Aan de voorzijde is de glabella iets afgerond. Op een gipsafgietsel, hetwelk ik van den afdruk van het kleine middenschild maakte, kan men duidelijk zien, dat de glabella aan iedere zijde minstens 2 zijgroeven bezat. De steenkern toont, dat de nekring in het midden verbreed was. De wangen waren gewelfd, hetgeen vooral duidelijk is bij de steenkern. Zeer karakteristiek is eene diepe groeve, welke de glabella van voren begrenst en zich aan weerskanten op de wangen voortzet, terwijl ze zich daar verbreedt en ondieper wordt. Voor deze groeve bevindt zich een gewelfd gedeelte, dat niet naar beneden gebogen is. De voorrand hiervan bevindt zich ongeveer op dezelfde hoogte als de achterrand, terwijl de hoogte overeenkomt met die van de glabella. Bij den afdruk van het kleine middenschild is de glabella $4^1/_2$ mM. lang en het daarvoor gelegen gedeelte klein 3 mM. breed.

Uit den afdruk van het middenschild van het min of meer volwassen dier, dat slechts voor een gedeelte bloot gelegd is, blijkt, dat de glabella en het daarvoor gelegen gedeelte van het middenschild, dat ook hier niet naar beneden gebogen is, minder gewelfd zijn en dat de groeve, welke deze beiden scheidt, minder diep is. Hier zijn geen zijgroeven op de glabella te onderscheiden.

Met de litteratuur, welke mij ten dienste staat, vond ik, dat deze resten de meeste overeenkomsten vertoonen met die van Arionellus primaevus Brögger, waarvan men tot nog toe alleen middenschilden afgebeeld en beschreven heeft. De eerste afbeeldingen werden gegeven door

Kjerulf [1]) naar resten uit de „grøn skifer" van Tomten (Tömten?) in Noorwegen. Hij vermeldde reeds, dat ze afkomstig waren van een Arionellussoort. Later werden deze beschreven door Brögger [2]), die hiernaar de nieuwe soort Arionellus primaevus opstelde. Tot deze soort rekende hij ook nog het middenschild, dat door Kjerulf in fig. 6 afgebeeld was. Vervolgens werden resten van deze trilobiet afgebeeld en beschreven door Linnarsson [3]). Tevens deelde deze mede, dat het door Kjerulf als fig. 6 afgebeelde middenschild eerder tot de door hem in dezelfde verhandeling nieuw ingestelde soort Ellipsocephalus Nordenskiöldi scheen te behooren. Zijn materiaal was afkomstig uit de „grävackeskiffern" van Forsemölla bij Andrarum. Met zekerheid durfde hij tot Arionellus primaevus rekenen een klein 5 m.M. lang middenschild, dat in eene zandsteenachtige varieteit van bovengenoemd gesteente gevonden was. Dit was niet het geval met omstreeks 15 m.M. lange middenschilden uit het gewone gesteente. Als redenen, waarom hij deze laatsten niet met zekerheid tot Arionellus primaevus Brögger durft te rekenen, noemt hij o.a. dat: 1°. ze veel platter zijn, 2°. de groeven veel ondieper zijn, 3°. de glabella geene zijgroeven bezit, 4°. deze naar voren sterk in breedte afneemt. Waarom hij ze voorloopig toch tot deze soort bracht niettegenstaande hem geene overgangen bekend waren, verklaart hij, doordat Barrande volkomen dezelfde verschillen gevonden had tusschen de onde en jonge exemplaren van de Boheemsche soort Arionellus ceticephalus Barr., waarbij de tusschenvormen wel bekend zijn.

Dezelfde verschillen komen ook voor bij de trilobietenresten uit het zwerfblok van Vries. Alleen neemt de glabella van het ondere exemplaar niet sneller in breedte af dan bij de jongere individus.

Daar ik liefst zoo zeker mogelijk van mijne determineering wilde zijn, schreef ik Prof. Moberg, directeur van het geologisch Institunt te Lund, of aldaar ook materiaal om te vergelijken voor mij beschikbaar was. De resten van deze trilobietensoort schijnen te Forsemölla echter zeer zeldzaam te zijn, zoodat aan mijn verlangen niet kon worden voldaan. Ik ontving echter ten geschenke een middenschild van de aldaar menigvuldiger voorkomende Ellipsocephalus Nordenskiöldi, daar Moberg vermoedde, dat mijne trilobietenresten tot deze niet altijd goed van Arionellus primaevus te onderscheiden soort zouden behooren.

---

[1]) Kjerulf „Sparagmitfjeldet". Universitetsprogram Kristiania. 1872. pag. 81. Fig. 7—9.

[2]) Brögger, Om Paradoxidesskifrene ved Krekling. Nyt Magazin for Naturvidenskab. 1878. Bd. 24. pag. 58.

[3]) Linnarsson, De undre Paradoxideslagren vid Andrarum. Sveriges geologiska Undersökning 1882. Ser. C. N°. 54. pag. 21. Taf. IV. fig. 3, 4.

Ik had eerst ook wel aan deze soort gedacht, maar daar LINNARSSON opgeeft, dat hier het gewelfde gedeelte van het middenschild, voor de glabella naar buiten sterk naar beneden helt, meende ik mijne resten niet hiertoe te mogen brengen. Het uit Lund ontvangen middenschild bevestigde mijne opinie. Ik deelde dit aan MOBERG mede en zond hem tevens een paar gipsafgietsels van de in het zwerfblok van Vries voorkomende trilobietenresten. Daarop mocht ik als antwoord ontvangen, dat zij ook volgens zijne opinie van Arionellus primaevus afkomstig zijn. Tevens was hij zoo welwillend mij een gipsafgietsel van het beste der in de verzameling te Lund aanwezige middenschilden van deze trilobietensoort te zenden. Hierdoor kon ik mij overtuigen, dat bij Arionellus primaevus het gedeelte van het kopschild voor de glabella niet naar beneden gebogen is, hetgeen door BRÖGGER en LINNARSSON niet uitdrukkelijk vermeld wordt.

Ook bij het middenschild, waarvan ik van MOBERG een gipsafgietsel ontving, neemt de glabella naar voren weinig in breedte af, hoewel de lengte ongeveer 14 m.M. bedraagt.

Ik meen dan ook, dat we nu met volkomen zekerheid kunnen vaststellen, dat de resten in het zwerfblok van Vries afkomstig zijn van Arionellus primaevus BRÖGGER. Daar deze trilobiet alleen voorkomt in de lagen, welke resten van Holmia (Olenellus) Kjerulfi LINRS bevatten en deze de jongste van de ondercambrische gerekend worden, is de ouderdom van de laag, waarvan dit zwerfblok vroeger een deel uitgemaakt heeft, gemakkelijk te bepalen.

Behalve te Tömten in Noorwegen en Forsemölla bij Andrarum in Schonen, welke vindplaatsen ik reeds vermeld heb, komt Arionellus primaevus waarschijnlijk nog op twee plaatsen in vast gesteente voor n.l te Kiviks Esperöd ten Noorden en Gislöfs Hammar ten Zuiden van Simrishamn in Schonen. Van de eerste plaats werd het eerst gewag gemaakt door NATHORST [1]), die meedeelde, dat hij aldaar een afdruk van een Arionellus? vond. Dat in Gislöfs Hammar resten van een Arionellus voorkomen, werd het eerst meegedeeld door LINNARSSON, bij de beschrijving van de Arionellus-resten van Forsemölla. Volgens dezen schrijver geleken de door VON SCHMALENSEE aldaar gevonden middenschilden veel op de grootere van Forsemölla, welke hij niet met zekerheid tot Arionellus primaevus durfde te rekenen.

Omtrent het voorkomen op dezelfde plaats vermeldt HOLST [2]), dat de „grävackeskiffer" misschien ook een Arionellus-soort (Arionellus primaevus BRÖGGER?) bevat.

[1]) NATHORST. Om de kambriska och siluriska lagren vid Kiviks Esperöd etc. Geol. Föreningens i Stockholm Förhandlingar. Bd. 3. 1877. pag. 264.

[2]) HOLST. Beskrifning till kartbladet Simrishamn, pag. 17.

Uit mededeelingen van Tullberg [1]) en Hennig [2]) zou men het besluit kunnen trekken, dat het voorkomen van Arionellus primaevus Brögg te Kiviks Esperöd en Gislöfs Hammar met zekerheid aangetoond is. Ik geloof echter, dat dit niet mag geschieden. De lijst van versteeningen, welke deze beide schrijvers voor de „gråvackeskiffer" van de beide zooeven genoemde plaatsen en Andrarum opgeven, geldt mijns inziens voor deze localiteiten te zamen en niet voor elk afzonderlijk. Mijne opinie wordt bevestigd door het feit, dat resten van Holmia Kjerulfi Linrs (of eene naverwante soort) door Moberg [3]) niet vermeld worden van Kiviks Esperöd, hetgeen zij wel doen.

De plaats van herkomst van dit zwerfblok moet hoogstwaarschijnlijk gezocht worden in het Oostelijk gedeelte van Schonen of het daaraan grenzend gebied der Oost-Zee. Dat het petrographisch verschilt van de gewone „gråvackeskiffer" is daarmee niet in strijd. Door verschillende auteurs wordt toch vermeld, dat deze dikwijls in zandsteen overgaat. De dunne lagen aan de onderzijde wijzen er op, dat we hier met iets dergelijks te maken hebben.

Zeer onwaarschijnlijk is het afkomstig uit Noorwegen, daar in deze streken nog nooit een sedimentair zwerfblok gevonden is, waarvan dit moet worden aangenomen.

Zooals ik boven reeds meegedeeld heb, beschouw ik dit zwerfblok als het meest interessante van de stukken, welke in dit opstel beschreven worden. Ik doe dit, daar dit het eerste is, dat afkomstig is van de lagen met Holmia Kjerulfi Linrs, waarvan melding gemaakt wordt. Nergens heb ik in de litteratuur omtrent een zwerfblok van dien ouderdom iets vermeld gevonden.

IV. Even voor de zomervacantie van het vorige jaar vond ik bij een bezoek aan de leemgroeve onder Hemelum aldaar een plaatvormig stuk fijnkorrelige zandsteen ter dikte van 3 c.M., terwijl de grootste afmeting ruim 20 c.M. bedraagt. Het is gelaagd en bevat koolzure kalk, zoodat het met zoutzuur een opbruising van kooldioxyd geeft.

Wegens het groote gehalte aan glauconietkorreltjes is het gesteente, waarmit dit zwerfblok bestaat, sterk groen gekleurd. Vooral is dit het geval met sommige lagen. Enkele blaadjes van eene licht gekleurde glimmersoort worden er in aangetroffen.

---

[1]) Tullberg, Skånes Graptoliter. I. Allmän öfversigt öfver de siluriska bildingarne i Skåne och jemförelse med öfriga kända samtidiga aflagringar. Sveriges geologiska Undersökning. 1882. Ser. C No. 50. pag. 26.

[2]) Hennig, Geologischer Führer durch Schonen. 1900. pag. 26.

[3]) Moberg, Sveriges älsta kända Trilobiter.

Mijne aandacht werd op deze soort zandsteen gevestigd, doordat bij het in tweeën splijten van dit zwerfblok bleek, dat het Hyolithusresten bevat en wel steenkernen met een grijze kleur, terwijl van één het ondereinde bruin gekleurd is.

Toen ik den vorigen zomer het Museum voor Natuurlijke historie te Hamburg bezocht en de collectie sedimentaire zwerfblokken bewonderde, informeerde ik bij Prof. Gottsche of hem ook dergelijke zwerfblokken bekend waren. Deze meende zich te herinneren, dat in de omstreken van Hamburg wel dergelijke stukken gevonden waren. Wegens gebrek aan ruimte om uit te stallen bevonden zij zich echter ingepakt tusschen andere stukken, zoodat zij mij niet getoond konden worden. Tevens maakte hij er mij opmerkzaam op, dat in dergelijke zwerfblokken ook wel kleine kegelvormige kleppen van hoornschalige Brachiopoden voorkomen. Deze werden mij getoond in een zwerfblok, dat eene bruine kleur bezit.

Spoedig daarna vond ik aan het strand te Borgholm op Oeland niet alleen een zwerfblok met Hyolithus-resten geheel overeenkomende met het stuk, dat van Hemelum afkomstig is, maar ook een bruin stuk zandsteen met een klep van eene kleine hoornschalige Brachiopood.

Ik onderzocht of in de litteratuur omtrent dergelijke zwerfblokken of gesteente ook iets te vinden was; eerst echter zonder resultaat.

Daar Prof. Moberg uit Lund in den zomer van 1901, toen ik hem verzocht had mij eenige inlichtingen omtrent Oeland te willen verstrekken, op mijne kaart van dit eiland aangeteekend had, dat aan de kust ten Noorden van Färjestaden zwerfblokken met de (mij destijds onbekende) Discinella Holsti voorkomen en de door mij gevonden Brachiopoden-kleppen, evenals die van Discina, hoornachtig en plat kegelvormig waren maar veel kleiner, vermoedde ik, dat Prof. Moberg mij wel omtrent dit gesteente zou kunnen inlichten. 'k Was dan ook van plan om hem hierover te schrijven toen ik toevallig in het werk van Holm [1]) over de Zweedsche Hyolithidae en Conulariidae ontdekte, dat door Moberg [2]) eene groenachtige glauconietrijke zandsteen met Discinella Holsti Moberg en Hyolithen, welke als zwerfblokken op Oeland voorkomt, beschreven was.

Nu ik de verhandeling van Moberg bestudeerd heb, blijkt mij, dat het gesteente, waaruit mijne zwerfblokken met Hyolithusresten

[1]) Holm. Sveriges Kambrisk-Siluriska Hyolithidae och Conulariidae. Sveriges Geologiska Undersökning. Ser. C. No. 112.

[2]) Moberg. Om en nyupptäckt fauna i block of kambrisk sandsten, insammlade of dr. N. O. Holst. Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar 1902. No. 142. Bd. 14. Häft 2. pag. 103.

van Hemelum en Borgholm bestaan, door genoemden schrijver als type *a* beschreven is. Het stuk bruine zandsteen met de klep van eene kleine Brachiopood, dat ik te Borgholm vond, behoort tot zijn type *d*. De daarin voorkomende versteening is door mij gedetermineerd als eene gewelfde klep van Discinella Holsti Moberg. Vermoedelijk behoort ook het zwerfblok, dat mij door Gottsche getoond werd, tot dezelfde type en zijn de daarin voorkomende organische resten afkomstig van dezelfde Brachiopoden-soort.

De Hyolithus-resten in het zwerfblok van Hemelum zijn zeer slecht bewaard, hetgeen volgens Holm [1]) in dit gesteente gewoonlijk het geval is. Een overlangsche doorsnede bezit eene lengte van 10 m.M. en bij den mond eene breedte van 4 m.M., zoodat deze schaal door hare afmetingen wel herinnert aan die, welke door Moberg [2]) afgebeeld en beschreven is onder den naam van Hyolithus insularis nov. spec, terwijl ze later door Holm Hyolithus confusus nov. spec. genoemd is.

De relatieve ouderdom van deze soort zwerfblokken schijnt nog niet met zekerheid bekend te zijn, daar een overeenkomstig gesteente tot dusver niet als vaste rots aangetroffen is en de ingesloten organische resten nog niet gevonden zijn in gezelschap van zoodanige, welke tot de oplossing van deze kwestie kunnen bijdragen. Moberg meent echter uit het algemeene karakter der daarin voorkomende versteeningen, uit hunne petrographische geaardheid en uit hunne verspreiding te kunnen besluiten, dat ze afkomstig zijn van onder-cambrische lagen.

Tot dezelfde conclusie komt Holst [3]) door hunne verspreiding na te gaan. Uit zijne verhandeling meen ik te mogen opmaken, dat hij ze afkomstig acht van de jongste onder-cambrische lagen. In overeenstemming hiermee is het voorkomen van Discinella-resten, daar dit Brachiopoden-geslacht volgens Moberg in Noord-Amerika in Olenellus-voerende lagen wordt aangetroffen.

Gelijk zoo even reeds vermeld is, werd een overeenkomstig gesteente nog niet als vaste rots gevonden. Waarschijnlijk kwam het vroeger voor ten Westen van Oeland of wordt het daar nog aangetroffen op den bodem der zee, omdat deze soort zwerfblokken alleen in groote menigte op de Westkust van dit eiland gevonden worden tusschen Halltorp en Mörbylånga en op de nabijgelegen

---

[1]) Holm loc cit. pag. 74.

[2]) Moberg. Om en nyupptäckt fauna i block of kambrisk sandsten etc. pag. 117.

[3]) Holst. Bidrag till kännedomen om lagerföljden inom den kambriska sandstenen, pag. 9.

eilandjes en klippen. Minder talrijk komen ze op de overige gedeelten van de Oost- en Westkust der Kalmarsund voor.

Volgens Moberg werd deze soort zwerfblokken door Dr. Holst ook aangetroffen op Bornholm. In de Duitsche en Nederlandsche litteratuur heb ik over dergelijke niets met zekerheid kunnen vinden. Bijna zonder twijfel worden ze echter door Gottsche [1]) als „Cambrische Grauwackeschiefer" vermeld. Alleen die zwerfblokken, welke volgens hem met de Zweedsche „Gråvackeskifer" overeenstemmen, komen dan in aanmerking. De beschrijving hiervan komt geheel overeen met die van type *a* door Moberg. Ook de kleine, ronde, hoornachtig glanzende Brachiopoden-schalen met een diameter van 2 m.M., welke Gottsche vermeldt en wel van Discinella Holsti Moberg afkomstig kunnen zijn, wijzen er op, dat we hier met hetzelfde gesteente te doen hebben. Gottsche vermeldt niet, dat in dergelijke zwerfblokken ook Hyolithus-resten voorkomen. Misschien waren zoodanige destijds nog niet gevonden. Dat dit nu hoogstwaarschijnlijk wel het geval is, volgt uit hetgeen hij mij mondeling meedeelde.

Dezelfde schrijver vermeldt nog, dat volgens Linnarsson een gesteente, dat geheel overeenkomt met het door hem beschrevene, door Hummel bij Tereskov (Torekov volgens Hummel) aan de kust van N. W.-Schonen als vaste rots aangetroffen is. Naar de beschrijving te oordeelen, welke Hummel [2]) hiervan geeft, komt het petrographisch vrij wel met type *a* van de Discinella Holsti-zandsteen overeen. Hummel vermeldt echter niet, dat daarin versteeningen aangetroffen zijn. Misschien hebben we hier hetzelfde geval als met de glauconietische zandsteen uit de omstreken van Simrishamn, waarvan Holst [3]) schrijft, dat overeenkomstige als zwerfblokken veel in de „zandsteenstreek" van de Kalmarsund voorkomt. Ook hier schijnt de overeenkomst hoogstens petrographisch te zijn, want Moberg spreekt in zijne verhandeling over deze zandsteen evenmin als over die van Torekov.

Hoogstwaarschijnlijk is het dus gelaagde, groenachtige gesteente lijkende op de „Grauwacken-Schiefer" der Olenellus Kjerulfi-zone en dat petrographisch ongeveer het midden houdt tusschen het Olenellusgesteente van Hardeberga in Schonen en de even oude „grön skiffer" van Bornholm, met steenkernen van eene waarschijnlijk tot Acrothele behoorende Brachiopood en Hyolithus-resten, welke de meeste over-

[1]) Gottsche. Die Sedimentär-Geschiebe der Provinz Schleswig-Holstein. 1883. pag. 8.

[2]) Hummel. Beskrifning till kartbladet „Båstad". (No. 60). Sveriges geologiska Undersökning. 1877. pag. 10.

[3]) Holst. Beskrifning till kartbladet Simrishamn. pag. 15.

eenkomst bezitten met Hyolithus lenticularis Holm, gelijk Stolley [1]) schrijft, eveneens Discinella Holsti-zandsteen.

Ten slotte zij nog vermeld, dat ik bij een later bezoek aan de leemgroeve onder Hemelum nog een paar zwerfblokken vond, welke waarschijnlijk ook tot Discinella Holsti-zandsteen gerekend moeten worden. Beide bevatten geene versteeningen. Het eene komt petrographisch met het beschrevene overeen, terwijl het andere grootendeels wit is, maar groene lagen bezit. Dergelijke meen ik ook wel aan het strand te Borgholm gezien te hebben.

Scheikunde. — De Heer Lobry de Bruyn biedt eene mededeeling aan, ook namens den Heer C. L. Jungius, over: *„Dissociatie in en kristallisatie uit vaste oplossing"*.

De analogie tusschen vloeibare en vaste oplossingen behoeft niet meer in 't bijzonder in herinnering te worden gebracht. Wel blijft het van belang nieuwe voorbeelden van die gelijksoortigheid der twee oplossingen op te sporen en te bestudeeren; om deze reden mag dan op de volgende verschijnselen en waarnemingen nader de aandacht worden gevestigd.

De bedoelde nieuwe verschijnselen nu hebben betrekkingen op de interessante door Ciamician en Silber [2]) ontdekte intramoleculaire atoomverschuiving waarbij o-nitrobenzaldehyd, vast of opgelost, onder den invloed van de blauwe stralen van het zonlicht [3]) overgaat in o-nitrosobenzoëzuur:

en waarbij dus een zuurstofatoom van de nitrogroep verspringt naar de nabijrige aldehydgroep en deze tot carboxyl oxydeert. Ciamician en Silber hebben deze reactie voornamelijk aan oplossingen in verschillende vloeistoffen nader onderzocht; over de omzetting in vasten toestand, die ons juist hier in 't bijzonder belang inboezemt en waarover wij eenige waarnemingen hebben verricht, zeggen zij alleen:

---

[1]) Stolley. Die cambrischen und silurischen Geschiebe Schleswig-Holsteins. Archiv für Anthropologie und Geologie Schleswig-Holsteins und der benachbarten Gebiete. 1895. Bd. I. Heft. 1. pag. 130.

[2]) Ber. 34. 2040 (1901).

[3]) Wij hebben vastgesteld dat temperatuursverhooging de verschuiving niet doet optreden.

„dass die Krystalle nach und nach ihre lichtgelbe Farbe verlieren, undurchsichtig, grünlich und schliesslich weiss werden".

De beteekenis van het verschijnsel voor de kennis van de eigenschappen van vaste oplossingen ligt nu juist in de aangegeven kleursveranderingen; het optreden der groene kleur en het daaropvolgend wit worden. Zulks zal duidelijk worden indien men denkt aan de algemeene en zeer interessante eigenschap der organische nitrosoderivaten van in vasten toestand gepolymeriseerd en tevens kleurloos te zijn, in oplossing echter monomoleculair en gekleurd (meestal blauw of groen). Dit gedrag is geheel vergelijkbaar met dat van stikstofdioxyde. In een zeker aantal gevallen heeft men langs kryoscopischen weg de depolymerisatie kunnen volgen, daar ze dikwijls vrij langzaam plaats vindt; de vriespuntverlaging wordt dan geleidelijk grooter, terwijl de kleur steeds intenser wordt. Vastgesteld is op deze wijze dat in het ongekleurde vaste nitrosolichaam twee moleculen zich hebben vereenigd, zoodat het de enkele moleculen zijn aan welke een intense kleur toekomt, evenals het NO_2 (de nitrosoverbinding van zuurstof) sterk gekleurd is en zijn polymerisatieproduct, het N_2O_4, ongekleurd.

Na deze opmerkingen is het niet moeilijk in te zien op welke wijze de omzetting van het vaste o-nitrobenzaldehyd in vast o-nitrosobenzoëzuur moet worden opgevat. Zoodra het kristal door het zonlicht wordt beschenen begint de verschuiving; na $\pm$ 15 min. is een zwak groene tint merkbaar die langzamerhand sterker wordt; het nitrosobenzoëzuur, dat uit en in het oplosmiddel ontstaat, blijft eerst in vaste oplossing aanwezig en wel, blijkens de groene kleur, in de monomoleculairen toestand. Bij voortzetting der belichting wordt de kleur sterker totdat eindelijk het verzadigingspunt bereikt is; het kristal wordt dan in de buitenste lagen dof en lichter groen, het nitrosobenzoëzuur kristalliseert uit, thans echter wit en dus bimoleculair [1]); eindelijk wordt het kristal aan de oppervlakte geheel wit en ondoorschijnend. Blijkbaar komt het proces dan vrij wel tot stilstand, doordat het zonlicht niet meer of slechts in onvoldoende mate kan doordringen. In dat geval is bij voldoende dikte van 't kristal binnenin nog een groene, doorschijnende kern aanwezig.

---

[1]) Bij toepassing der gewone hulpmiddelen is niet kunnen geconstateerd worden, ook niet bij de hoogst mogelijke vergrooting, dat het zich vormende o-nitrosobenzoëzuur kristallijn is. Zulks kan niet verwonderen, indien men bedenkt dat het uitscheiden van het zuur zeer snel volgt en de diffusie in vaste oplossing buitengewoon langzaam is. Toch mag men hier wel van uitkristalliseeren spreken, daar de uitgescheiden stof, in tegenstelling van amorphe lichamen, bepaalde physische constanten (vast smeltpunt, oplosbaarheid, enz.) bezit.

De titratie van een vijftal verschillende monsters heeft het volgend resultaat gegeven:

Na	$2^1/_2$	dag	$\pm$ 3	%	nitrosobenzolzuur.
"	$6^1/_2$	"	" 5	"	"
"	10	"	" 11	"	"
"	15	"	" 15	"	"
"	34	"	" 24	"	"

De laatste kristallen waren aan den buitenkant geheel wit geworden.

Conclusie's over de omzettingssnelheid zijn uit deze getallen natuurlijk niet te trekken, daar eenerzijds de lichtbron in kracht zeer afwisselde, anderzijds de kristallen verschillende dikte bezaten.

Van belang was het te trachten de maximum-oplosbaarheid van het o-nitrosobenzoëzuur in het o-nitrobenzaldehyd te bepalen. Hiertoe werd van die groene kristallen, welke aanvingen aan de oppervlakte het witte zuur af te zetten, dit laatste zooveel mogelijk mechanisch verwijderd. Door titratie werd toen gevonden 2.6 % nitrosobenzoëzuur; indien men dus mag aannemen dat de concentratie aan zuur binnen in het kristal niet kleiner is dan aan de oppervlakte, dan bevat de verzadigde vaste oplossing per 100 mol. $\pm$ 2.6 mol. zuur.

Men kan uit het bovenstaande nog eene conclusie trekken, nl. deze, dat o-nitrobenzaldehyd en o-nitrosobenzoëzuur tot op een bedrag van 2.6 mol. % van het laatste in staat zijn mengkristallen te vormen; of deze twee lichamen isomorph zijn is niet bekend daar het kristalstelsel van het nitrosobenzoëzuur niet is bepaald. Hoogstwaarschijnlijk zijn zij niet isomorph, daar anders allicht het vermogen om mengkristallen te vormen over een grooter interval of wel voor alle verhoudingen zou optreden.

Door het bepalen van de smeltlijn van het systeem der twee stoffen (het aldehyd smelt bij 45°, het zuur ontleedt zich bij ongeveer 200°) kan allicht het punt, tot waar zij nog in staat zijn mengkristallen te vormen, nauwkeuriger worden vastgesteld. Het is niet onwaarschijnlijk dat bij de intramoleculaire verschuiving van andere vaste stoffen ook vaste oplossingen zullen ontstaan; zoo mogelijk zal zulks voor andere gevallen alsnog worden nagegaan.

Scheikunde. — De Heer Lobry de Bruyn biedt namens den Heer E. H. Büchner eene mededeeling aan: *„Over de omzetting van diphenyljodoniumjodide en -chloride en hare snelheid"*.

Het is ongeveer tien jaar geleden dat Victor Meyer en Hartmann [1]) de belangrijke ontdekking aankondigden van het bestaan eener nieuwe

[1]) Ber. 27. 502, 1594. (1894).

klasse van jodiumderivaten, de jodoniumbasen, stoffen met een driewaardig jodium-atoom, als basen ongeveer even sterk als de gewone alkaliën en in staat zouten te vormen. De meest eenvoudige representant dezer interessante klasse van lichamen is het diphenyljodoniumhydroxyde: $(C_6H_5)_2JOH$; de zouten, zooals het chloride of het nitraat, in water opgelost bleken een geleidingsvermogen te bezitten in grootte overeenkomende met dat der alkalizouten [1]).

Eigenaardig nu is het gedrag dat de halogeniden der base vertoonen bij verhitting: Victor Meyer en Hartmann toch namen waar dat bij het smelten dezer zouten bij $\pm 175°$ eene ontleding aanvangt die spontaan onder sterke warmteontwikkeling voert tot eene totale omzetting in halogeenbenzol; dus: $(C_6H_5)_2 = J—J = 2\,C_6H_5J$.

Deze omzetting nu verdiende nader te worden bestudeerd. Zij is op te vatten als een depolymerisatie, onderscheidt zich echter van vele andere dergelijke reactie's, zoowel door het groote verschil in karakter tusschen de zich ontledende stof en de ontledingsproducten, als ook door het feit dat de omzetting niet omkeerbaar is. Tot nu toe althans kent men geen middel om uit joodbenzol direct tot het diphenyljodoniumjodide te komen. In dit laatste opzicht onderscheidt zich dus de hier besproken reactie van de omzetting waarmede zij wel is vergeleken, die n.m. welke het tetramethylammoniumjodide bij verwarming ondergaat: het laatste lichaam toch wordt uit zijne ontledingsproducten bij gewone temperatuur gemakkelijk bereid.

Het was te verwachten dat de ontleding van het diphenyljodoniumzout ook reeds zou optreden bij temperaturen belangrijk lager dan het smeltpunt. Zulks is gebleken het geval te wezen.

1. Vooraf echter werd het wenschelijk geoordeeld het gedrag van het jodide tegenover het licht te bestudeeren daar met eene mogelijk bestaande lichtgevoeligheid bij de studie der omzettingssnelheid rekening moest worden gehouden [2]).

Het is nu gebleken dat bij het jodide door licht de omzetting optreedt [3]): daarentegen na $2^1/_2$ maand in donker te zijn bewaard, bleef het volkomen intact. Dat de aard van de lichtbron bij die

---

[1]) Sullivan Z. ph. Ch. 28. 523. De zouten zijn dus niet hydrolytisch gedissocieerd.

[2]) Het quantitatief bepalen, naast elkaar, van het jodoniumhaloïd en halogeenbenzol geschiedt eenvoudig door titratie met $AgNO_3$; het eerste, in water gebracht, geeft een der halogeenatomen af als jon, terwijl jood- of chloorbenzol met $AgNO_3$ niet reageeren.

Voor het diphenyljodoniumjodide werd gevonden: volgens Carius 62.1 en 62.1% J, ber. 62.2% bij titratie 31.0 en 31.1% J. Het chloride gaf bij titratie 11.15% Cl, ber. 11.2%.

[3]) V. Meyer deelt mede dat het in 't licht zich geel kleurt!

ontleding een rol speelt was vooraf te verwachten. Hierbij werd het volgende vastgesteld:

Electrisch booglicht:	na	1	u.	titer:	26.6% J,	omgezet:	±	14.5%		
"	"	"	1½	"	"	24.9	"	"	"	20	"
Zonlicht:		"	4	"	"	30.0	"	"	"	3.5	"
"		"	30	"	"	13.0	"	"	"	60	"
Auerlicht:		"	170	"	"	29.1	"	"	"	6.4	"
Diffuus daglicht:	a.	"	10	weken:		24.7	"	"	"	20.5	"
"	b.	"		"		20.3	"	"	"	35	"

Men ziet dus dat het booglicht de ontleding van het jodide het snelst doet plaats vinden.

2. Werd nu het vaste jodide blootgesteld aan temperaturen belangrijk lager dan zijn „smeltpunt" dan bleek een min of meer langzame omzetting op te treden. Terwijl bij 90° na 3 u. hoogstens 1% was ontleed, was bij 100° na 13 u. ± 36% verdwenen; terwijl bij 123° na 3½ u. nog slechts 5% onontleed was overgebleven. Men ziet dus dat, ook bij temperaturen belangrijk lager dan het „smeltpunt" van ± 175°, de ontleding der vaste stof reeds optreedt. Dit geldt eveneens voor het vaste chloride, hetwelk evenwel bestendiger is dan het jodide.

Er werden nu met het vaste jodide bij temperaturen van 105—106° meerdere seriën proeven uitgevoerd; de resultaten hierbij verkregen zullen bij eene andere gelegenheid worden medegedeeld

3. Het lag nu voor de hand te trachten de omzettingssnelheid van het jodide in oplossing nader te bestudeeren. Zijne groote onoplosbaarheid maakte echter de uitvoering onmogelijk; onder de vele oplosmiddelen die werden beproefd bleek het pyridine het beste te zijn; de oplosbaarheid van het jodide was echter nog te klein, n.m. ± 1½%.

Met het beter oplosbare diphenyljodoniumchloride kon echter gewerkt; de oplosbaarheid in water, hoewel niet groot, bleek bij de temperatuur waarbij moest worden geopereerd (98—99°), voldoende.

De resultaten die bij de uitvoering van een vijftiental snelheidsbepalingen werden verkregen, waren eerst zeer onbevredigend en wezen op het bestaan van velerlei storende invloeden. De coëfficiënten die bij toepassing, zoowel van de formule voor monomoleculaire als van die voor bimoleculaire reacties verkregen werden, bleken allesbehalve constant en wezen dikwijls op een zeer onregelmatig verloop. Bij de eene proef werden coëfficiënten verkregen zeer vele malen grooter dan bij een andere schijnbaar geheel analoge. Soms namen de coëfficiënten gelijkmatig af, soms hield de reactie, als zij een eindweegs gekomen was, plotseling op. Na vele dergelijke negatieve

resultaten bleek eindelijk dat de omzetting van het diphenyljodoniumchloride in chloor- en joodbenzol buitengewoon gevoelig is voor zeer geringe hoeveelheden van bepaalde onzuiverheden. Zeer kleine hoeveelheden zuur verlangzamen de reactie in belangrijke mate of brengen haar bijna tot rust; aanwezigheid van sporen jodium doet de reactiecoëfficiënt geregeld dalen; een weinig der vrije base (diphenyljodoniumhydroxyd) bevordert integendeel in sterke mate de splitsing. De bij de reactie gevormde halogeenbenzolen bleken echter zonder invloed te zijn.

Bij het gebruik nu van een zeer zuiver, zuurvrij en volkomen wit praeparaat werden, bij toepassing der formule voor reactie's van de tweede orde, coëfficiënten verkregen die als constanten mochten worden beschouwd.

I. $T = 99°.4$ $C_0 = {}^1/_{27.2}$ [1])
2.909 gr. in 250 cm³.

t in uren.	ccm. $AgNO_3$	K_1	K_2
0	22.96		
18	12 25	0.0152	1.32
20	11.87	143	1.27
22	11.12	143	1.31
24	10.87	135	1.26
25	10.50	136	1.29
28	9.94	130	1.27
30	9.42	129	1.30

II. $T = 99.4$ $C_0 = {}^1/_{16.8}$.

t	$AgNO_3$	K_1	K_2
0	37.47		
$1^1/_2$	33.82	0.0273	1.41
$4^1/_4$	27.85	295	1.32
9	22.72	236	1.49
$9^3/_4$	22.25	229	1.46

III. $T = 99.0$ $C_0 = {}^1/_{22.6}$
spoor jodium toegevoegd.

t	$AgNO_3$	K_2
0	27.75	
$1^1/_2$ u.	25.37	1.43
$3^1/_2$	23.09	1.33
$5^1/_2$	22.00	1.10
$11^1/_2$	18.37	1.00
$23^1/_2$	15.77	0.88

IV. $T = 99.1$ $C_0 = {}^1/_{22.7}$
25 cm³. $^n/_{25}$ HCl toegevoegd op 150 cm³. concentr. van 't HCl dus ${}^1/_{175}$ n.

t	$AgNO_3$
0	27.50
2 u.	27.50
4	27.12
22	26.61
geneutral. met NaOH-opl.	
26	21.32
28	17.87

[1]) K_1 is berekend volgens de formule voor de mono-, K_2 volgens die voor de bimoleculaire reactie.

Bij toevoeging van 6 cm³. $^n/_{25}$ HCl viel de coëfficiënt (die overigens niet constant was) tot op ongeveer de helft der waarde in proef I verkregen, terwijl de aanwezigheid van 8 cm³. $^n/_{25}$ $(C_6H_5)_2$ JOH de coëfficiënt ongeveer 4 à 5 maal grooter deed worden. [1])

4. Berekent men met de formule van Van 't Hoff, [2]) uit de medegedeelde en uit een enkele hier niet gegeven proef de orde der reactie dan vindt men n = 2.1, 1.9 en 2.1. Hiernit volgt dus, evenals uit het constant zijn der K_2's in proef I, dat de omzetting:

$$(C_6H_5)_2JCl = C_6H_5Cl + C_6H_5J$$

is bimoleculair.

Waar nu het chloride een zout is vergelijkbaar met bijv. KCl daar ligt de conclusie voor de hand aan te nemen dat de omzetting zich niet in de ongedissocieerde moleculen afspeelt maar tusschen de jonen. Deze opvatting zou overkomen met die welke Walker en Hambly [3]) hebben gegeven voor de omzetting van isocyaanzuurammonium in waterige of alcoholische oplossing in ureum, een reactie welke ook bimoleculair bleek te zijn. Walker en Hambly waren nu in staat hunne opvatting te steunen door het bewijs dat, zoowel ammonium- als isocyaanzuurjonen op de door hen bestudeerde reactie een vertragenden invloed uitoefenden, daar beide de dissociatie van het isocyaanzuurammonium terugdringen. Hier echter komt een dergelijk gedrag van chloor- en jodoniumjonen niet voor. Wel werkt zoutzuur vertragend, maar die invloed is veel te belangrijk om door een terugdringen der jonisatie te worden verklaard. Verder oefent het jodoniumhydroxyde juist een sterk versnellenden invloed uit. Men moet hier dus denken aan een specialen katalytischen invloed van waterstof- en hydroxyljonen; blijkbaar reageert de eerste hier als een vertragenden katalysator, een werkingswijze waarvan tot nu toe weinig voorbeelden bekend zijn. Neutraliseert men toch het zuur (zie proef IV) dan gaat de omzetting geregeld door terwijl het chloorjon in ongeveer dezelfde concentratie is aanwezig gebleven.

Als een waarschijnlijke en voorloopige opvatting van het mecha-

---

[1]) De gevoeligheid der omzetting voor uiterst geringe hoeveelheden van vreemde stoffen bleek ook nog uit de volgende proef. Bij eene oplossing van het chloride ($C_0 = {}^1/_{2,2}$, T = 99.0) die na $3^1/_2$ u. van 30.67 $AgNO_3$ was gekomen op 23.71. werd 39.3 mgr. van een goed gekristalliseerd chlorid gevoegd dat iets geel gekleurd was, bij de analyse echter het theoretisch cijfer van chloor gaf. Door die toevoeging steeg natuurlijk de titer en kwam op 26.10; $21^1/_2$ u. later nu bleek de oplossing niet te zijn veranderd (gev. 26.08). Het iets gekleurd chloride bleek een zwak zure reactie te bezitten en na eenigen tijd een stijfseloplossing blauw te kleuren.

[2]) Vorlesungen, I. 193.

[3]) J. Ch. Soc. **67**. 746 (1895).

nisme der omzetting der jodoniumhaloïden blijft dus die volgens welke de reactie zich afspeelt tusschen twee moleculen.

Een spoor jodium vertraagt de omzetting in steeds sterkere mate. Dit onderzoek zal later worden voortgezet.

Organ. chem. lab. der Univ. Amsterdam.

Scheikunde. — De Heer Lobry de Bruyn biedt namens den Heer J. J. Blanksma eene mededeeling aan: *„Nitratie van symmetrisch dinitroanisol."*

Reeds vroeger [1]) werd medegedeeld, dat door inwerking van salpeterzuur op sym. dinitrophenol gemakkelijk pentanitrophenol ontstaat, terwijl het sym. dinitroanisol door salpeterzuur moeilijker wordt aangetast. Het scheen echter niet onmogelijk, dat het sym. dinitroanisol nog verder genitreerd zou kunnen worden. Dit bleek inderdaad het geval te zijn. Behandelt men sym. dinitroanisol met een mengsel van HNO_3 s. g. 1.44 en H_2SO_4 gedurende twee uren op het waterbad dan ontstaat het trinitroanisol sp. 104°. De ingevoerde nitrogroep is in dit lichaam beweeglijk en wordt gemakkelijk vervangen door OH, OCH_3, NH_2, $NHCH_3$ enz. Vervangt men de NO_2 groep door OH dan ontstaat het dinitroguajacol sp. 121°. Door behandeling met alcoholische methylamineoplossing ontstaat het methylamido-dinitroanisol sp. 168°, dat door HNO_3 1.52 overgevoerd wordt in het oxymethyl-dinitrophenyl-methylnitramine sp. 118°, reeds verkregen door Grimaux en Lefèvre [2]) door nitratie van het dimethyl-orthoanisidine. Hiermee is dus bewezen, dat de nitrogroep op de orthoplaats ten opzichte van de OCH_3 groep is ingevoerd en dat dus de constitutie van het trinitroanisol is $C_6H_2OCH_3(NO_2)_3$. 1. 2. 3. 5.

Behandelt men het trinitroanisol met $NaOCH_3$ in methylalcohol dan wordt de NO_2 groep 2 door OCH_3 vervangen en ontstaat de dimethylether van het dinitropyrocatechine, sp. 101°. Behandeling met alcoholische ammoniak geeft dinitroanisidine $C_6H_2(OCH_3)NH_2(NO_2)_2$ 1. 2. 3. 5, sp. 174; met aniline en aethylamine ontstaan verbindingen, die bij 155° resp. 123° smelten.

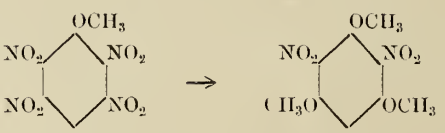
Nitreert men het trinitroanisol met een mengsel van HNO_3 1,52 en H_2SO_4 dan onstaat een tetranitroanisol sp. 154°. Door behandeling met 2 moleculen $NaOCH_3$ gaat dit lichaam over in kristallen die bij 165° smelten en die aan het licht een purperbruine kleur aannemen.

[1]) Versl. Kon. Akad. 25 Jan. 1902.

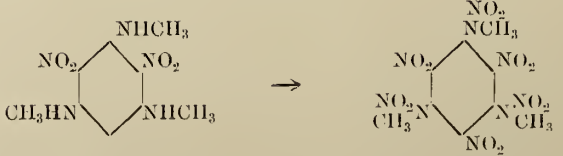
[2]) Compt. Rend. 112. 727.

Uit de analyse blijkt, dat twee NO_2 groepen door OCH_3 vervangen zijn. Nu heeft Loring Jackson [1]) door behandeling van sym. tribroomdinitrobenzol met 3 mol $NaOCH_3$ een verbinding bereid met dezelfde eigenschappen als de bovengenoemde; hij geeft echter aan dat hij de dimethylether van het dinitroresorcine heeft gekregen. De dimethylether van het dinitroresorcine smelt echter volgens opgaven van Freyss [1]) en Meldola [2]) bij 154° terwijl Meerum Terwogt en ik [3]) gevonden hebben 157°. Het is dus zeer waarschijnlijk, dat Loring Jackson de trimethylether van het dinitrophloroglucine in handen heeft gehad, daar toch ook door behandeling van het sym. tribroomdinitrobenzol met $NaOC_2H_5$ de drie Br atomen alle door OC_2H_5 kunnen worden vervangen. [4]) Dat werkelijk de verbinding uit het tetranitroanisol verkregen door $NaOCH_3$ identiek is met die uit sym. tribroomdinitrobenzol werd aangetoond door bepaling van het smeltpunt van een mengsel van deze twee stoffen; er trad geen smeltpuntsverlaging op. Hiermee is dus bewezen, dat uit het tetranitranisol door $NaOCH_3$ wordt verkregen de trimethylether van het dinitrophloroglucine, derhalve is de constitutie van het tetranitroanisol:

$C_6H\ OCH_3\ (NO_2)_4$ 1. 2. 3. 5. 6.



Behandelt men het sym. tribroomdinitrobenzol in alcoholische oplossing met 6 moleculen methylamine dan worden de drie broomatomen gemakkelijk door $NHCH_3$ vervangen, men verkrijgt mooie oranjeroode naaldjes sp. 220° (onder ontleding). Uit dit sym. $C_6H(NO_2)_2(NHCH_3)_3$ opgelost in salpeterzuur 1.52 en met water verdund, ontstaat een fijn wit kristallijn poeder, dat in ijsazijn opgelost, mooie witte naaldjes geeft, die tusschen 200° en 203° explodeeren, waarbij somtijds de stof ontvlamt. Uit de analyse blijkt, dat dit het sym. trinitrophenyltrimethyltrinitramine is:



[3]) Amer. Chem. Journ. **13**. 180.
[1]) Centr. Blatt. 1901. I. 739.
[2]) Proc. Chem. Soc. **17**. 131.
[3]) Rec. **21**. 268.
[4]) Amer. Chem. Journ. **21**. 512.

Mineralogie. — De Heer Schroeder van der Kolk biedt eene mededeeling aan van den Heer G. B. Hogenraad: *„Over een Eisenrose van den St. Gotthard."*

Eenigen tijd geleden trachtte ik met een z.g. Eisenrose een Haematiet-streep te verkrijgen. Dit gelukte echter niet, want tot mijn verbazing was de streep niet rood, doch zwart. Verschillende verklaringen kwamen mij voor den geest:

1°. Dat 't mineraal eenigszins brokkelig was, waardoor de streep niet uit de allerfijnste deeltjes kon bestaan. Doch bij uitwrijven bleek de zwarte kleur te blijven; alleen de randen vertoonden een roodbruine tint. Ditzelfde werd bij een 25-tal andere stukken van dezelfde vindplaats geconstateerd. Deze verklaring bleek dus niet de juiste te zijn.

2°. Dat 't mineraal Mn of Ti bevatte, daar deze elementen grooten invloed hebben op de kleur van de streep. Een analyse leverde slechts weinig Ti en geen spoor van Mn, zoodat ook deze verklaring niet opging.

3°. Dat 't mineraal Magnetiet was. Hiervoor pleitte 't heel duidelijke magnetisme, sterker dan Haematiet gewoonlijk vertoont.

Om deze verklaring te toetsen raadpleegde ik de litteratuur om na te gaan wat over de streep, 't magnetisme en de chemische samenstelling van Eisenrose reeds vroeger geschreven was.

Dana zegt [1]):

St. Gotthard affords beautiful specimens, composed of crystallised tables grouped in the forms of rosettes (Eisenrosen), and accompanying crystals of adularia.

Dana noemt dit voorkomen Haematiet, hoewel hij de chemische samenstelling niet opgeeft, en vermeldt verder geen bijzonderheden omtrent streep of magnetisme.

In de „Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie von P. Groth" vond ik in No. 13 op Blz. 301 van A. Cathrein een referaat uit 't verslag van Strüver over „Pseudomorphose von Magnetit nach Eisenglimmer von Ogliastra in Sardiniën", geschreven in de: Atti della Reale Accademia Dei Lincei 1886. Volume II, 2°. Semestre, Blz. 331. Bedoeld referaat laat ik hieronder volgen:

„Die Hauptmasse der Stufe besteht aus einem grobkörnigen Mineral, dessen unregelmässigen Individuen von mehreren Centimetern Durchmesser fest mit einander verwachsen erscheinen. Jedes Korn zerfällt nach einer Richtung äusserst leicht in dünnste Lamellen.

[1]) A System of Mineralogy pag. 216.

Härte 6, Pulver schwarz, stark magnetisch, schwer schmelzbar, in Salzsäure leicht löslich. Diese Eigenschaften kommen dem Magnetit zu. Das Gemenge erscheint ganz frisch, unverändert und ursprünglicher Entstehung. Dass es sich hier nicht um nach {111} blätterig abgesonderten Magnetit handelt, folgt aus dem Mangel jeder Spur von Spaltbarkeit nach einer anderen Richtung ausser jener einen. Die Lamellarstructur als Druckwirkung aufzufassen verbietet die Richtungsänderung der Lamellen in jedem einzelnen Korn. Nach des Verfassers Ansicht bleibt nur die Annahme einer Pseudomorphose von Magnetit nach Eisenglimmer."

Dit voorkomen komt dus wat betreft streep en magnetisme overeen met het door mij onderzochte. Door het ontbreken eener chemische analyse is 't niet uit te maken, in hoeverre de onderstelling, dat hij hier met een pseudomorphose van Magnetiet naar Eisenglimmer te doen had, juist is.

In de „Zeitschrift der Geologischen Gesellschaft" Bd. 22, 1870 vond ik op Blz. 719 in een artikel van G. VOM RATH [1]) 't volgende:

„Pseudomorphische Massen von Magneteisen nach Eisenglanz. Farbe und Strich schwarz, schimmernd auf dem Bruch, magnetisch. Das Erz ist aber weder dicht, noch körnig (wie es sonst dem Magneteisen zukommt), sondern schuppig. Man erkennt sogar in einzelnen Drusen ganz deutlich die hexagonalen Formen des ursprünglichen Eizenglanzes; doch auch diese letzteren haben einen schwarzen Strich. Vermutlich is demnach jene ganze colossale Schichtenmasse bei Vallone ursprünglich Eisenglanz gewesen".

Hierop is dus van toepassing, wat over 't artikel van STRÜVER is opgemerkt.

Ten slotte zegt D. F. WISER: [2])

Die Eisen-Rosen vom Pomonetto wirken sehr stark auf die Magnet-Nadel. Das Strich-Pulver is dunkel-röthlichbraun, beinahe schwarz.

Die Wirkung auf die Magnet-Nadel is bei den Schweitzerischen Eisenglanzen gar sehr verschieden, sowie die Nüanzirungen von Eisenschwarz bis Stahlgrau in ihrer Färbung. Bemerkenswerth scheint es mir, dass die Eisen-Rosen ohne aufliegende Rutil-Krystalle immer die schwärzeste Farbe zeigen, und dass dieselbe hingegend immer heller wird, je mehr Rutil auf den End-Flächen der Eisenglanz-Tafeln, ich möchte sagen, ausgeschieden worden ist.

Die Mineralien, welche die Eisen-Rosen vom Pomonetto begleiten, sind: kleine, graulich-weisse Adular-Krystalle, kleine sechsseitige Tafeln

[1]) Geognostisch-mineralogische Fragmente aus Italiën, onder hoofdstuk VIII: Die Insel Elba, Zeitschr. D. G. G. 1870.

[2]) Bericht über Mineraliën aus der Schweitz. N. Jahrb. 1854 p. 26.

von Tombackbraunen Glimmer und eine schmutzig grünlich-gelbe Rindenformige Substanz die vielleicht den Chloriten beigezählt werden darf.

Mein Freund, Hr Bergrath Stockar hieselbst, hat die Eisen-Rose vom Pomonetto analysirt und wird hoffentlich nächstens das Resultat seiner Untersuchungen veröffentlichen."

Deze beloofde analyse kon ik echter in de litteratuur nergens vinden, zoodat ik besloot die zelf uit te voeren (I). Om mijn uitkomsten te controleeren, werd dezelfde analyse uitgevoerd door de Heeren B. H. van der Linden (II) en G. W. Mallée (III). De resultaten onzer onderzoekingen waren als volgt:

	I.	II.	III.
Fe	69,94	69,13	69,50
O	29,97	29,60	30,46
ganggesteente		1,2	
	99,91	99,93	99,96 [1]

Berekend voor:

	Haematiet	Magnetiet
Fe	70	72,41
O	30	27,59.

Hiermede is dus uitgemaakt, dat we niet met Magnetiet, doch met Haematiet te doen hebben.

De resultaten van mijn onderzoek zijn dus de volgende:

1°. Dat ik te doen heb gehad met Haematiet met zeer duidelijk magnetisme en zwarte streep, die bij uitwrijven aan de randen een bruine tint vertoont (wat gewoonlijk iedere zwarte streep doet) en niet met een pseudomorphose van magnetiet naar haematiet.

2°. Dat, waar in de litteratuur over dit voorkomen van haematiet is geschreven, geen analyse is bijgevoegd, hoewel men 't magnetisme en de zwarte streep wel degelijk heeft opgemerkt.

3°. Dat 't wenschelijk is, om zich bij elke Eisenrose, die deze eigenschappen vertoont, te overtuigen van de chemische samenstelling.

---

[1]) Hierbij zij vermeld, dat eerst 't cijfer voor de zuurstof werd vastgesteld door reductie in een waterstofstroom en wegen van het door $CaCl_2$ gebonden water, dat daarna 't cijfer voor 't ijzer werd bepaald door 't gereduceerde mineraal op te lossen in verdund H_2SO_4 en deze oplossing (na reductie in een H_2S-stroom en na verwijdering door koken van H_2S in een CO_2 atmospheer) te titreeren met een $KMnO_4$-oplossing, waarvan 1 cM^3 overeenkwam met 8,9 m.G. Fe.

't Ti werd aangetoond als volgt: 't Mineraal werd samengesmolten met $KHSO_4$, de gesmolten massa *in de koude* opgelost in water. Deze oplossing gaf met H_2O_2 de bekende oranjekleur van TiO_3. Bovendien sloeg uit de oplossing na toevoeging van een weinig HNO_3 't Ti na koken neer als wit TiO_2. Zooveel mogelijk werd 't ganggesteente, dat bij mikroskopisch onderzoek Adulaar bleek te zijn, verwijderd.

Mineralogie. — De Heer Schroeder van der Kolk biedt eene mededeeling aan van den Heer P. Tesch: *„Over den brekingsindex van gesteenteglazen."*

Van de groep der stollingsgesteenten, waarvan we het ontstaan uit gloeiend vloeibaren toestand aannemen, vormen de vulkanische gesteenten dat onderdeel, dat de gesteenten omvat, die als lava's aan de oppervlakte der aarde zijn uitgebarsten. De snelle afkoeling aan de atmosfeer maakt het mogelijk, dat in deze gesteenten een deel van het magma amorf stolt, zoodat naast de mineralen een gesteenteglas optreedt, dat soms een ondergeschikt, in andere gevallen een overheerschend bestanddeel van het gesteente kan uitmaken. Dit glas bestaat dus in 't algemeen uit kiezelzuur en metaaloxyden. Het vermoeden ligt voor de hand, dat het kiezelzuur, dat wel steeds het hoofdbestanddeel zal zijn, ook een' overwegenden invloed zal hebben op de physische eigenschappen van dergelijk natuurlijk glas.

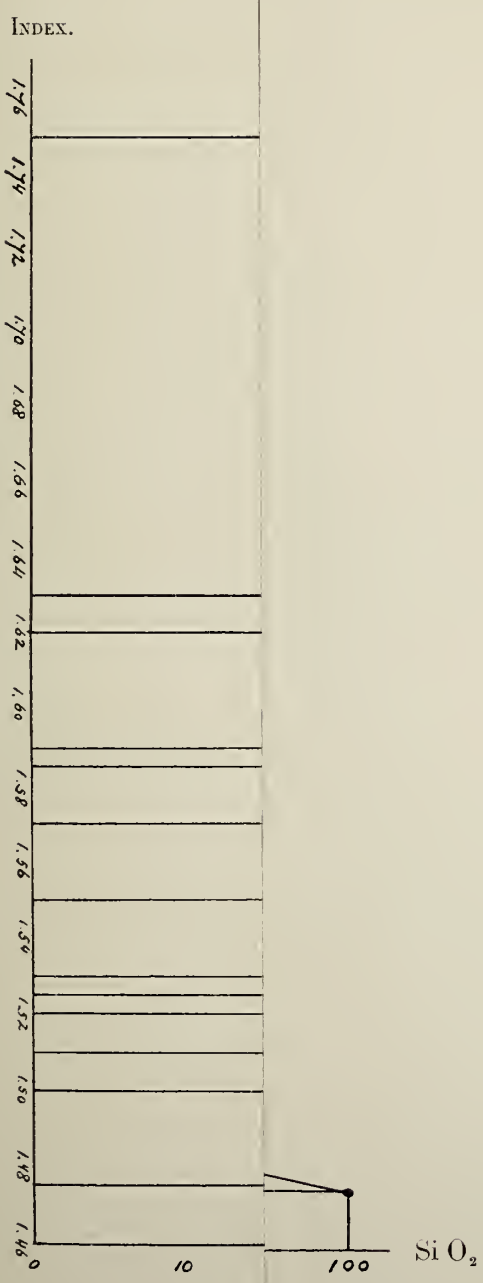
Eene bepaling van het soortelijk gewicht van het glas wordt bemoeilijkt door de aanwezigheid van vele gasbelletjes. Bestond dit bezwaar niet, dan zou het S. G. een beter middel voor eene snelle, voorloopige oriënteering wezen, dan de brekingsindexbepaling, waarvoor meer hulpmiddelen noodig zijn. Ten opzichte van het S. G. kon geconstateerd worden, dat bij die gesteenten, waar de waarde van den index het werken met bromoform als vergelijkingsvloeistof noodzakelijk maakte en wier index grooter bleek te zijn dan die van bromoform (1,593), het S.G. van het glas nog boven dat van bromoform (2,88) gelegen was. De kleine, luchtvrije niet te isoleeren korreltjes zonken hierin nog goed.

Ik heb nu getracht uit te maken in hoeverre de brekingsindex afhankelijk is van het SiO_2-gehalte. Daartoe zijn 16 gesteenten onderzocht, eene reeks vormende van de meest zure tot de meest basische magma's, die in de natuur voorkomen.

Het resultaat is samengevat in de volgende tabel: (pag. 711)

Men ziet hieruit, dat eene rangschikking uitsluitend volgens dalend SiO_2-gehalte, samenvalt met eene rangschikking volgens stijgende waarde van den brekingsindex. Blijkbaar hebben de aanwezige metaaloxyden slechts geringen invloed op die waarde, deze invloed valt althans binnen de grenzen der waarnemingsfouten. Immers een olivijnnoriet en een augietsyeniet met ongeveer hetzelfde SiO_2-gehalte, hebben ook denzelfden index, terwijl toch de oxyden, speciaal het MgO, wel in eene geheel andere verhouding aanwezig zullen zijn, want in de olivijnnoriet treden de Mg-houdende mineralen sterk op den voorgrond.

Wat de kleur van het glas betreft, zoo zal die wel nagenoeg geheel


INDEX.
1.76
1.74
1.72
1.70
1.68
1.66
1.64
1.62
1.60
1.58
1.56
1.54
1.52
1.50
1.48
1.46
0
10
100
Si O2

Mineralogie. — De Heer Schroeder van der Kolk biedt eene mededeeling aan van den Heer P. Tesch: *„Over den brekingsindex van gesteenteglazen."*

Van de groep der stollingsgesteenten, waarvan we het ontstaan uit gloeiend vloeibaren toestand aannemen, vormen de vulkanische gesteenten dat onderdeel, dat de gesteenten omvat, die als lava's aan de oppervlakte der aarde zijn uitgebarsten. De snelle afkoeling aan de atmosfeer maakt het mogelijk, dat in deze gesteenten een deel van het magma amorf stolt, zoodat naast de mineralen een gesteenteglas optreedt, dat soms een ondergeschikt, in andere gevallen een overheerschend bestanddeel van het gesteente kan uitmaken. Dit glas bestaat dus in 't algemeen uit kiezelzuur en metaaloxyden. Het vermoeden ligt voor de hand, dat het kiezelzuur, dat wel steeds het hoofdbestanddeel zal zijn, ook een' overwegenden invloed zal hebben op de physische eigenschappen van dergelijk natuurlijk glas.

Eene bepaling van het soortelijk gewicht van het glas wordt bemoeilijkt door de aanwezigheid van vele gasbelletjes. Bestond dit bezwaar niet, dan zou het S. G. een beter middel voor eene snelle, voorloopige oriënteering wezen, dan de brekingsindexbepaling, waarvoor meer hulpmiddelen noodig zijn. Ten opzichte van het S. G. kon geconstateerd worden, dat bij die gesteenten, waar de waarde van den index het werken met bromoform als vergelijkingsvloeistof noodzakelijk maakte en wier index grooter bleek te zijn dan die van bromoform (1,593), het S.G. van het glas nog boven dat van bromoform (2,88) gelegen was. De kleine, luchtvrije niet te isoleeren korreltjes zonken hierin nog goed.

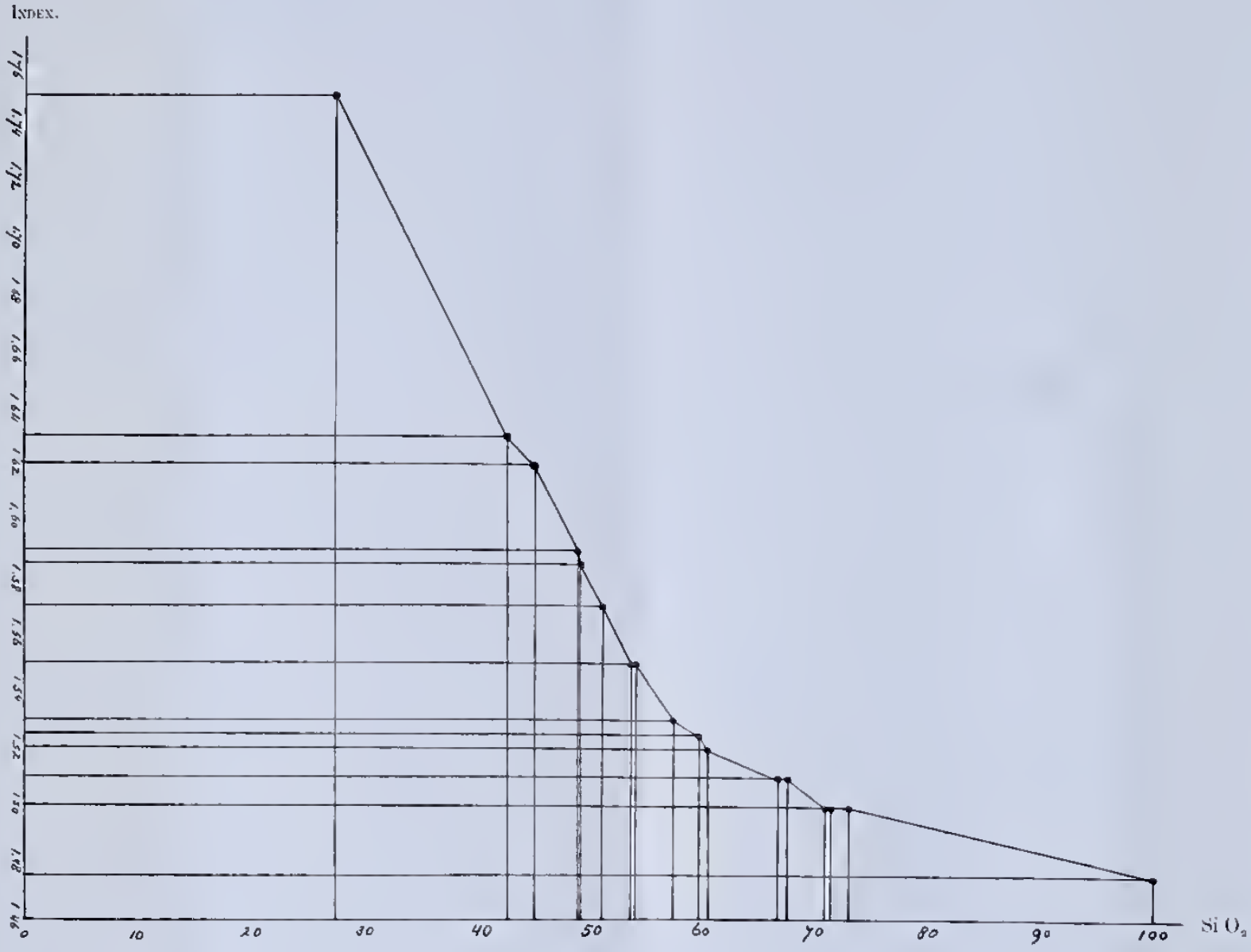
Ik heb nu getracht uit te maken in hoeverre de brekingsindex afhankelijk is van het SiO_2-gehalte. Daartoe zijn 16 gesteenten onderzocht, eene reeks vormende van de meest zure tot de meest basische magma's, die in de natuur voorkomen.

Het resultaat is samengevat in de volgende tabel: (pag. 711)

Men ziet hieruit, dat eene rangschikking uitsluitend volgens dalend SiO_2-gehalte, samenvalt met eene rangschikking volgens stijgende waarde van den brekingsindex. Blijkbaar hebben de aanwezige metaaloxyden slechts geringen invloed op die waarde, deze invloed valt althans binnen de grenzen der waarnemingsfouten. Immers een olivijnnoriet en een augietsyeniet met ongeveer hetzelfde SiO_2-gehalte, hebben ook denzelfden index, terwijl toch de oxyden, speciaal het MgO, wel in eene geheel andere verhouding aanwezig zullen zijn, want in de olivijnnoriet treden de Mg-houdende mineralen sterk op den voorgrond.

Wat de kleur van het glas betreft, zoo zal die wel nagenoeg geheel

P. TESCH. Grafische voorstelling van het verband tusschen SiO_2-gehalte en brekingsindex.



Naam.	Herkomst.	SiO_2	Index
Graniet	Magurka, Hongarije	72,65	1,500
Graniet	Brocken, Harz	71,19	1,500
Tweeglimmergraniet	Auvergne	70,62	1,500
Granitiet	Korinitsch, Hongarije	67,31	1,510
Kwartsdioriet (Tonaliet)	Adamello, Tirol	66,58	1,510
Syeniet	Plauensche Grund, Dresden	60,26	1,520
Elaeolietsyeniet	Ditro, Zevenburgen	59,88	1,525
Dioriet	Hodritsch, Hongarije	59,57	1,525
Syeniet	Ditro, Zevenburgen	57,36	1,530
Augietsyeniet	Monzoni, Tirol	53,75	1,550
Olivijndioriet	Radaudal, Harz	53,64	1,550
Dioriet	Auvergne	50,86	1,570
Kwartsdioriet	Dumkuhlendal, Harz	48,89	1,585
Bazalt	Dyrafjord, IJsland	48,50	1,590
Gabbro	Radaudal, Harz	44,08	1,620
Harzburgiet	Harzburg, Harz	42,24	1,630

van het ijzergehalte afhangen. Bij de onderzochte glazen wisselde de kleur af van lichtgroen tot donkerbruin.

Evenals bij isomorfe mineraalrijen, bijv. de enstatiet-hypersthеenry, zal de donkere kleur wel een grooter ijzergehalte aanduiden dan de lichte.

De typische amorfe glasbreuk is onder het microscoop aan de splintertjes duidelijk op te merken.

Het smelten van het gesteentepoeder geschiedde in eene gasvlam, waarin gecomprimeerde zuurstof werd geblazen. Als onderlaag werd gebezigd een cupel van krijt of beendermeel. Men heeft hierbij zorg te dragen, dat het gesmolten magma van de cupel geïsoleerd blijft, omdat er kans bestaat, dat oxyden der alkalische aarden door de cupel worden opgenomen en de samenstelling van het magma dus niet meer beantwoordt aan die van het gesteente. Dit is te bereiken, door de punt der vlam te richten op het midden, de bovenlaag smelt dan snel tot een bolletje samen, dat door het onderliggende gesteentepoeder van de cupel geïsoleerd blijft.

Om de gevonden regelmatigheid in de afhankelijkheid van den

brekingsindex van het SiO_2-gehalte te contrôleeren, werden twee mengsels gemaakt van de volgende samenstelling:

	I.	II.
SiO_2	60 %	60 %
Fe_2O_3	10	20
Al_2O_3	10	5
CaO	10	5
MgO	5	10
K_2O,Na_2O	5	—

Van beide mengsels had het gesmolten glas den index 1,520; hier blijkt weer de overwegende invloed van SiO_2.

Ten slotte werden eenige slakken en gesmolten mineralen onderzocht:

	Samenstelling.		Index.
Mansvelder slak	SiO_2	45,5	1,600
	CaO	19,8	
	FeO	5,3	
Loodslak	SiO_2	27,4	1,750
(Muldener Hütte)	FeO	41,7	
	CuBi	0,2	
	Pb	1,5	
	Al_2O_3	0,8	
	ZnO	21,8	
	MnO	spoor	

In deze slak speelt het ZnO de rol van het MgO. Vervangt men het ZnO door MgO, dan blijft de index dezelfde.

Ten slotte werd de index der volgende mineralen bepaald:

Kwarts	SiO_2	100 %	1,475
Olivijn	//	40—45	1,610
Orthoklaas	//	65	1,485

Het laatste mineraal, het zuivere K.Al.Silicaat past dus niet in de opgestelde rij. Na vermenging met eenige korreltjes Fe_2O_3 (5—10 %) en opnieuw smelten, werd de index verhoogd tot 1,510.

De hierboven beschreven methode kan practisch bruikbaar zijn voor eene snelle bepaling van het SiO_2-gehalte van slakken door middel van den brekingsindex, met eene nauwkeurigheid van $\pm$ 2 %.

Een woord van dank voor de hulp en voorlichting aan de HH. Hoogleeraren Dr. J. L. C. Schroeder van der Kolk en S. J. Vermaes Jr. moge hier plaats vinden.

Natuurkunde. — De Heer VAN DER WAALS biedt eene mededeeling aan van J. J. VAN LAAR: „*Over het verloop der waarden van b bij waterstof, in verband met een recente formule van* Prof. VAN DER WAALS.

1. Het is bekend, dat Prof. VAN DER WAALS, gebruik makende van de theorie der *cyclische* beweging, een nieuwe afleiding heeft gegeven van de toestandsvergelijking van een enkelvoudige stof, waarbij de grootte van het molecuul *veranderlijk* bleek, en een functie van het *volume* [1]).

Voor een *twee-atomig* gas werd gevonden:

$$\frac{b-b_0}{v-b} = 1-\left(\frac{b-b_0}{b_g-b_0}\right)^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin b_0 de kleinste waarde van b voorstelt bij aanraking der atomen, terwijl b_g de grootste waarde van b is bij zeer groot (oneindig groot) volume. Bovenstaande vergelijking kan gemakkelijk worden afgeleid uit de z.g. „toestandsvergelijking van het molecuul":

$$\left[p+\frac{a}{v^2}+\alpha\,(b-b_0)\right](b-b_0) = RT, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\alpha)$$

wanneer daarin $v=\infty$ wordt genomen, waardoor b in b_g overgaat en $p+\frac{a}{v^2}$ ten opzichte van $\alpha\,(b-b_0)$ verdwijnt. Er komt dan:

$$\alpha\,(b_g-b_0)^2 = RT,$$

en dit, gesubstitueerd in de toestandsvergelijking (α), geeft met inachtneming van

$$p+\frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b}$$

de betrekking

$$\left(\frac{1}{v-b}+\frac{b-b_0}{(b_g-b_0)^2}\right)(b-b_0) = 1,$$

hetgeen onmiddelijk tot (1) voert.

De grootheid a in de toestandsvergelijking (α) staat in verband met de krachten, die in het molecuul de atomen bijeenhouden; deze werden evenredig aan de linaire uitwijking $r-r_0$ ondersteld.

Voor een *drie-atomig* gas, als CO_2, zal in de toestandsvergelijking (α) — welke alsdan een combinatie van *twee* dergelijke vergelijkingen is — naast RT nog een factor f optreden, waarvan de grootte

[1]) Deze Verslagen, 6 Maart, 11 April en 1 Mei 1901. Zie ook BOSSCHA-bundel der Arch. Néerl., bl. 47 e. v. (De eerste verhandeling en een deel der tweede handelen hoofdzakelijk over de specifieke warmte bij zeer groot volume).

al naar de verschillende gevallen, die zich bij de atoombeweging kunnen voordoen, van 1 tot 2 varieeren zal. Bij CO_2 werd voor f nagenoeg 2 gevonden. Daar echter deze grootheid f strikt genomen veranderlijk is bij een en de zelfde stof (zie de geciteerde verhandeling in den Bossha-bundel), en de strenge vergelijking daardoor zeer gecompliceerd wordt, heb ik de nieuwe vergelijking van van der Waals getoetst aan een *twee-atomig* gas, en daarvoor *waterstof* gekozen. De grootheid f is dan $= 1$, en wordt de betrekking tusschen b en r door de eenvoudige vergelijking (1) weergegeven. Later hoop ik ook *zuurstof* en *stikstof* te onderzoeken, om te zien of de bij waterstof gevonden resultaten ook bij die gassen geldig blijven.

II. Voor een zuivere berekening van b is een *naaukeurige* kennis van a noodig. Dit blijft een groote moeilijkheid. *Absolute* zekerheid omtrent die waarde is vooralsnog moeilijk te verkrijgen, maar toch komt het mij voor, dat de waarde $a = 300 \times 10^{-6}$ [1]) zeer waarschijnlijk is. Ik vond n.l., dat wanneer voor a een andere waarde werd aangenomen, de voor b berekende waarden, vooral in den beginne bij de grootere waarden van r, veel te sterk afnemen — veel sterker dan met de formule (1) overeenstemt. Alleen bij $a = 300 \times 10^{-6}$ werden waarden voor b verkregen, waarvan het verloop bijna volkomen door genoemde formule wordt weergegeven.

Nu berekende Schalkwijk [2]) uit zijn laatste proeven eveneens $10^6\, a = 300$ ($10^6\, b_g = 910$). Ik meende dus voor $10^6\, a$ wel 300 te mogen nemen. In de volgende tabel vindt men nu de bij 0° C. uit

$$\left(p + \frac{a}{r^2}\right)(r - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + at)$$

berekende waarden van b. Voor $(1+a)(1-b)$ werd gezet 0,9994. Alle waarden zijn vermenigvuldigd met 10^6; dit zal in het vervolg steeds stilzwijgend worden ondersteld.

Bij 0° C. is dus

$$r - b = \frac{0{,}9994}{p + \frac{a}{r^2}}.$$

De waarden van r werden aan de bekende onderzoekingen van Amagat [3]) ontleend:

---

[1]) Alle waarden van r, b, enz. zijn in de gebruikelijke practische eenheden uitgedrukt.

[2]) V. K. A. v. W., Juni 1901, blz. 124.

[3]) Mémoires sur l'élasticité et la dilatabilité des fluides jusqu'aux très hautes pressions, blz. 32—33 en 38.

0° C.

p	v [1]	v^2	$\frac{a}{v^2}$	$v-b$	b gevonden	b ber. uit (1)	Δ
100	10690	114.3	2.6^2	9739	951	907	+44
150	7353	54.07	5.5^5	6425	928	901	+27
200	5690	32.38	9.2^6	4777	913	896	+17
250	4692	22.01	13.6^3	3791	901	891	+10
300	4030	16 24	18.4^7	3138	892	886	+ 6
350	3560	12.67	23.6^8	2675	885	880	+ 5
400	3207	10.28	29.1^8	2329	878	875	+ 3
450	2933	8.602	34.8^7	2061	872	870	+ 2
500	2713	7.360	40.8	1848	865	865	± 0
550	2533	6.416	46.8	1675	858	860	— 2
600	2386^5	5.695	52.7	1531	855	855	± 0
650	2259	5.103	58.8	1410	849	850	— 1
700	2149^5	4.620	64.9	1307	843	845	— 2
750	2053	4.215	71.2	1217	836	840	— 4
800	1971	3.885	77.2	1139	832	835	— 3
850	1897	3.599	83.4	1071	826	830	— 4
900	1833^5	3.362	89.2	1010	823	826	— 3
950	1774	3.147	95.3	956	818	821	— 3
1000	1722^5	2.967	101.1	908	815	817	— 2
1100	1637	2.680	111.9	825	812	809	+ 3
1200	1557^5	2.426	123 7	757	801	801	± 0
1300	1491	2.223	135.0	696	795	793	+ 2
1400	1432	2.051	146.3	646	786	785	+ 1
1500	1380	1.904	156.3	603	777	777	± 0
1600	1334^5	1.781	168.4	565	769	770	— 1
1700	1294^5	1.681	178 5	532	762	763	— 1
1800	1258	1.583	189.5	502	756	756	± 0
1900	1225	1.501	199.9	476	749	749	± 0
2000	1194^5	1.427	210 2	452	742	743	— 1
2100	1166^5	1.361	220.4	431	736	736	± 0
2200	1141	1.302	230.4	411	730	730	± 0
2300	1118	1.250	240.0	393	725	724	+ 1
2400	1097^5	1.205	249.0	377	720	719	+ 1
2500	1078	1.162	258.2	362	716	714	+ 2
2600	1059^5	1.123	267.1	349	711	710	+ 1
2700	1042	1.086	276.2	336	706	705	+ 1
2800	1024^5	1.050	285.7	324	701	700	+ 1

[1] Tot en met 1000 atmospheren zijn de waarden van v aan de uitkomsten der „tweede methode" van Amagat ontleend (méthode des regards); van af 600 atm.

Nog altijd zijn de te groote waarden van b in het begin — hier slechts tot aan circa 300 atm. — niet verdwenen, hetgeen erop wijst dat $a = 300$ wellicht nog altijd iets te groot is, maar daarna is de overeenstemming zeer goed. Dat de waarden van b in den beginne niet betrouwbaar zijn, komt ook daar van daan, dat bij de groote volumina geringe onnauwkeurigheden in de waarden daarvan van grooten invloed zijn. Zoo is het cijfer $v = 10690$ bij $p = 100$ hoogstens slechts tot in de tientallen nauwkeurig, zoodat het bv. ook 10680 of 10670 zou kunnen zijn, waardoor $b = v - (v - b)$ dadelijk 10 of 20 eenheden kleiner zou worden. De waarden van b „berekend" zijn door middel van (1) bepaald onder aanname van

$$b_g = 917 \quad ; \quad b_0 = 463.$$

De wijze, waarop b_0 kan bepaald worden, is de volgende. Stelt men in (1)

$$\frac{b - b_0}{b_g - b_0} = x,$$

dan gaat (1), daar dan $b - b_0 = \frac{x}{1-x}(b_g - b)$ is, over in

$$\frac{x}{1-x}\,\frac{b_g - b}{v - b} = 1 - x^2,$$

zoodat

$$\frac{b_g - b}{v - b} = \frac{1-x}{x}(1 - x^2).$$

Uit deze vergelijking wordt, bij een aangenomen waarde van b_g, uit v en b bij bv. 500, 1000, 1600, 2200, 2800 atm., x bepaald. Alsdan berekent men b_0 uit

$$b_0 = b - (1 - x^2)(v - b),$$

hetgeen uit (1) onmiddelijk volgt. Zoo vond ik met $b_g = 917$ bij 1000, 1600, 2200, 2800 atm. resp. de waarden $b_0 = 455, 463, 462, 466$. Neemt men $a = 400$ aan in plaats van $a = 300$, dan vindt men met $b_g = 1000$ bij $p = 2800$ atm. de waarde $b_0 = 463$. Met $a = 500$, $b_g = 1100$ vind men bij 2800 atm. wederom $b_0 = 464$, zoodat wel met volkomen zekerheid b_0 als zeer weinig van 463 verschillend kan worden aangenomen.

Met deze waarde van b_0 werd nu eerst b_g terug berekend. Uit (1) volgt nl.:

$$\frac{(b - b_0)^2}{(b_g - b_0)^2} = 1 - \frac{b - b_0}{v - b} = \frac{(v - b) - (b - b_0)}{v - b},$$

tot en met 1000 atm. zijn de waarden van v bij 600, 700, 800, 900 en 1000 atm. de gemiddelden van die der eerste methode (die der electrische contacten) en die der 2e methode. Van af 1100 atm. zijn alle waarden van v door de eerste methode bepaald.

zoodat

$$b_g - b_0 = (b-b_0)\sqrt{\frac{v-b}{(v-b)-(b-b_0)}}$$

wordt. Op deze wijze vond ik bij $p = 500$, 600, 700, 800, 900, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 atm. achtereenvolgens $b_g = 918$, 917, 914, 912, 912, 913, 919, 917, 917, 917, 917. Hieruit besloot ik tot $b_g = 917$.

Alsnu werden de waarden b (berekend) als volgt bepaald. Uit (1) volgt:

$$\frac{b-b_0}{(v-b_0)-(b-b_0)} = 1 - \frac{(b-b_0)^2}{(b_g-b_0)^2}.$$

Stelt men $b-b_0 = y$, dan wordt dit met $b_g-b_0 = 454$:

$$\frac{y}{(v-b_0)-y} = 1 - \frac{y^2}{454^2},$$

waaruit

$$y = 454\sqrt{\frac{(v-b_0)-2y}{(v-b_0)-y}}.$$

y is benaderd reeds bekend uit b (gevonden). Deze waarden, gesubstitueerd in het tweede lid van bovenstaande vergelijking, geven de nauwkeurige waarde van y, en dus van b.

III. Onderstelt men nu voorloopig, dat de waarden van b_0 en b_g niet van de temperatuur afhankelijk zijn, wat het gevolg is van de onderstelling van Prof. v. d. Waals, dat de met de atoomkrachten in verband staande grootheid a recht evenredig met de absolute temperatuur zou zijn, dan kan men de *kritische* grootheden als volgt berekenen. Uit de vergelijking (1), gecombineerd met

$$v_k = \frac{3b_k}{1+2(\beta_1+\beta_2)} \text{ of } v_k - b_k = \frac{2}{3}v_k(1-\beta_1-\beta_2),$$

waarin

$$\beta_1 = \left(\frac{db}{dv}\right)_k; \quad \beta_2 = -\frac{1}{2}(v_k-b_k)\frac{\left(\frac{d^2b}{dv^2}\right)_k}{1-\left(\frac{db}{dv}\right)_k},$$

vindt men na eenige herleidingen [1]):

$$\frac{3}{2}\frac{1}{1+(1-x)\left(1+\frac{\mu}{\sqrt{x}}\right)} = \frac{1+\left(\frac{1-x}{1+x}\right)^3}{\left(1+\frac{(1-x)^2}{1+x}\right)^2},$$

[1]) Zie v. d. Waals, l. c. III, bl. 710.

zijnde x thans $= \left(\frac{b-b_0}{b_g-b_0}\right)^2$ en $\mu = \frac{b_0}{b_g-b_0}$. Daar voor het tweede lid kan geschreven worden:

$$\frac{2(1+3x^2)}{(1+x)(2-x+x^2)^2},$$

zoo heeft men ook:

$$2-x+\mu\frac{1-x}{\sqrt{x}} = \frac{3}{4}\frac{(1+x)(2-x+x^2)^2}{1+3x^2}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

Uit deze vergelijking kan x bepaald worden. Daar $b_g = 917 = \underline{1{,}98\ b_0}$ is, zoo wordt $\mu = \frac{1}{0{,}98} = 1{,}02$. en vinden wij door benadering voor x de waarde 0,709.

Derhalve is

$$\frac{b_k-b_0}{b_g-b_0} = \sqrt{0{,}709} = 0{,}842,$$

en hieruit vindt men gemakkelijk:

$$\underline{b_k = 0{,}922\ b_g = 845.}$$

Nu is

$$\frac{3}{2}\frac{v_k-b_k}{v_k} = 1-\beta_1-\beta_2 = \frac{2(1+3x^2)}{(1+x)(2-x+x^2)^2} = 0{,}9163.$$

waaruit gevonden wordt:

$$v_k = 2{,}57\ b_k; \qquad \beta_1+\beta_2 = 0{,}0837.$$

Het kritisch volume wordt derhalve:

$$\underline{v_k = 2{,}57\ b_k\ (= 2{,}37\ b_g = 4{,}69\ b_0) = 2172.}$$

Dit volume wordt (zie de tabel) bij 0° C. reeds bij een druk van circa 700 atm. bereikt. Daar bij de proeven van Amagat bij 0° r tot 1025 loopt, zoo strekt zich derhalve de verificatie der van der Waals'sche formule (1) tot volumes uit, die van de orde van *vloeistof*-volumes zijn, waardoor het gebrek aan waarnemingen beneden de kritische temperatuur wordt vergoed.

Men kan nu ook de grootheden β_1 en β_2 afzonderlijk berekenen. Daar [1])

$$\beta_1 = \frac{1}{1+\frac{1+x}{(1-x)^2}} = \frac{(1-x)^2}{2-x+x^2},$$

zoo volgt:

$$\underline{\beta_1 = 0{,}0472\ ;} \qquad \underline{\beta_2 = 0{,}0365.}$$

[1]) van der Waals, l.c. III, bl. 709.

Voor RT_k vindt men: [1])

$$RT_k = \frac{8}{27}\frac{a}{b_k}\frac{(1-\beta_1-\beta_2)^2(1+2(\beta_1+\beta_2))}{1-\beta_1}.$$

gevende:

$$RT_k = \frac{8}{27}\frac{a}{b_k} \times \frac{0.8396 \times 1.1674}{0,9528} = 1,029 \times \frac{8}{27}\frac{a}{b_k} = 0,305\,\frac{a}{b_k}.$$

Met $a = 300$, $b_k = 845$ vindt men dus:

$$RT_k = 0.9994\,\frac{T_k}{273} = 0,108,$$

gevende

$$\underline{T_k = 29°,5},$$

terwijl Dewar [2]) vond $T_k = 30°$ à $32°$.

De kritische druk is gegeven door [3])

$$p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b_k^2}\frac{(1-\beta_1-4\beta_2)(1+2(\beta_1+\beta_2))^2}{1-\beta_1},$$

waarvoor men dus vindt:

$$p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b_k^2} \times \frac{0,8068 \times 1,363}{0,9528} = 1.154 \times \frac{1}{27}\frac{a}{b_k^2} = 0,0427\,\frac{a}{b_k^2}.$$

Dit wordt dus na substitutie der waarden van a en b_k:

$$\underline{p_k = 18.0 \text{ atm.}},$$

waarvoor Dewar 15,4 atm., en Olzewski [4]) 20 atm. vond.

Voor den z. g. kritischen coëfficiënt X vindt men: [5])

$$X = \left(\frac{pv}{RT}\right)_k = \frac{3}{8} \times \frac{1-\beta_1-4\beta_2}{(1-\beta_1-\beta_2)^2},$$

derhalve

$$X = \frac{3}{8} \times \frac{0,8068}{0.8396} = \frac{3}{8} \times 0.961 = \underline{0,360.}$$

De grootheid Y eindelijk kan berekend worden uit [6])

$$Y = \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k = 4\,\frac{1-\beta_1-\beta_2}{1-\beta_1-4\beta_2} = 4 \times \frac{0,9163}{0.8068} = 4 \times 1.136 = \underline{4,545.}$$

Evenals X dus wederom zeer dicht bij de normale waarde 0,375 ligt, nadert Y bij H_2 weer sterk tot de theoretische waarde 4. Terwijl

---

[1]) Id. II, blz. 626.

[2]) Proc. Royal Inst. **16** (2), N°. 94 (1901), p. 477.

[3]) v. d. Waals, l. c. II, blz. 627.

[4]) Wied. Ann., **56**, p. 133 (1895). Zie ook Verschaffelt, V. K. A. v. W., 8 Maart 1899, blz. 393.

[5]) v. d. Waals, l. c. II, blz. 627.

[6]) Id. III, bl. 705.

verder de uitdrukkingen voor T_k en p_k weinig verschillen van die, daarvoor bij drie-atomige gassen als CO_2 gevonden, wijkt v_k aanmerkelijk af. Dit wordt daardoor veroorzaakt, dat b_g nu niet bijna 4 maal zoo groot is als b_0, maar slechts 2 maal zoo groot, zoodat de grootheden β_1 en β_2 veel kleiner uitvallen dan bij drie-atomige gassen.

VAN DER WAALS vond bij CO_2 b.v. $\beta_1 = 0{,}138$, $\beta_2 = 0{,}1$, terwijl wij boven waarden vonden, die bijna 3 maal kleiner zijn. b_k is nu ook niet $= 0{,}86\, b_g$, maar $= 0{,}92\, b_g$, terwijl voor v_k inplaats van $2{,}03\, b_k$ gevonden wordt $2{,}57\, b_k$; of in plaats van $1{,}75\, b_g$ thans $2{,}37\, b_g$.

Het is zeker van het grootste belang te weten of de uitkomst voor v_k met de proeven overeenstemt. Van zelf stemt dan de kritische coëfficiënt X overeen, aangezien T_k en p_k goed uitkomen. Maar wij zullen, ook wat betreft de verificatie van de grootheid X, daarmede wachten tot na het volgende hoofdstuk, waarin eerst het gedrag van b bij hoogere temperatuur zal worden nagegaan.

IV. In de eerste plaats zullen wij de berekeningen van § 2 herhalen bij 99°,25 C. Uit de gegevens van AMAGAT [1]) bij die temperatuur leiden wij de volgende tabel (pag. 721) af.

$v-b$ is thans berekend uit

$$v-b = \frac{0{,}9994\,(1 + 99{,}25 \times 0{,}0036627)}{p + \frac{a}{v^2}} = \frac{1{,}3627}{p + \frac{a}{v^2}}.$$

Voor de „berekende" waarden van b bepaalde ik geheel op de zelfde wijze als boven bij 0° C. is uiteengezet:

$$\underline{b_g = 917} \quad ; \quad \underline{b_0 = 386}.$$

Wederom zijn de aanvankelijke waarden van b „gevonden" (tot aan ± 400 atm.) te groot. Maar daarna is de overeenstemming voldoende, hoewel de contrôle slechts tot 1000 atm. mogelijk was, daar de proeven helaas niet verder gaan. Wij komen hier tot het merkwaardige resultaat, dat terwijl de limietwaarde voor b hetzelfde gebleven is, de waarde van b_0 sterk is afgenomen. Het is alsof bij hoogere temperatuur de atomen in het molecuul elkaar dichter kunnen naderen dan bij lagere temperatuur.

Uit de vergelijking (a) volgt, dat bij groote volumina

$$a\,(b_g - b_0)^2 = RT$$

is. Nu vinden wij:

0°	$b_g - b_0 = 454$	$(b_g - b_0)^2 = 20{,}61 \times 10^4$
100°	„ $= 531$	$= 28{,}20$ „

[1]) l. c. p. 38 (2e methode).

100° C.

p	v	v^2	$\frac{a}{v^2}$	$v-b$	b gevonden	b ber. uit (1)	Δ
150	9846	96.94	3.0^9	8902	944	902	+42
200	7567	57.26	5.2^1	6640	927	897	+30
250	6200	38.44	7.8^0	5286	914	892	+22
300	5286	27.94	10.7^4	4385	901	887	+14
350	4636	21.49	13.9^6	3744	892	881	+11
400	4147	17.20	17.4^4	3265	882	876	+ 6
450	3766	14.18	21.1^6	2892	874	871	+ 3
500	3462	11.99	25.0^2	2596	866	866	± 0
550	3214	10.33	29.0^4	2353	861	861	± 0
600	3006	9.036	33.2^0	2152	854	856	— 2
650	2831	8.015	37.0	1983	848	851	— 3
700	2680	7.182	41.8	1837	843	846	— 3
750	2551	6.508	46.1	1712	839	841	— 2
800	2436	5.934	50.6	1602	834	836	— 2
850	2336	5.457	55.0	1506	830	831	— 1
900	2244	5.036	59.6	1420	824	827	— 3
950	(2174)	4.726	63.5	1345	(829) [1]	822	—
1000	2093	4.381	68.5	1275	818	818	± 0

Derhalve is $(b_g - b_0)^2$ toegenomen in reden van 1 : 1,368. Maar T is toegenomen in reden van 1 : 1,364, zoodat hieruit zou volgen, dat a *onafhankelijk* is van T.

Om te zien of dit blijft doorgaan voor nog hoogere temperaturen, heb ik de berekening ook voor 200°,25 uitgevoerd.

$v-b$ kan dan berekend worden uit

$$v-b = \frac{0{,}9994\,(1+200{,}25\times 0{,}0036627)}{p+\frac{a}{v^2}} = \frac{1.7324}{p+\frac{a}{v^2}},$$

terwijl de volgende tabel een overzicht van de resultaten geeft.

[1]) De opgegeven waarde van v bij 950 atm. bevat blijkbaar een drukfout, en moet waarschijnlijk 2164 zijn.

200° C.

p	v	v^2	$\frac{a}{v^2}$	$v-b$	b gevonden	b berekend	Δ
150	12320	151.78	1.98	11399	921	894	+27
200	9420	88.74	3.38	8518	902	889	+13
250	7680	58.98	5.09	6791	889	884	+ 5
300	6520	42.51	7.06	5642	878	879	— 1
350	5694	32.42	9.25	4822	872	873	— 1
400	5075	25.76	11.65	4208	867	868	— 1
450	4593	21.10	14.22	3732	861	863	— 2
500	4210	17.72	16.93	3351	859	858	+ 1
550	3891	15.14	19.82	3040	851	853	— 2
600	3627	13.16	22.80	2782	845	848	— 3
650	3403	11.58	25.91	2563	840	843	— 3
700	3211	10 31	29.10	2376	835	838	— 3
750	3045	9.272	32.16	2214	831	833	— 2
800	2900	8.410	35.67	2073	827	828	— 1
850	2772	7.684	39.0	1949	823	823	± 0
900	2657	7.060	42.5	1838	819	819	± 0

Slechts bij 150 en 200 atm. zijn de gevonden b-waarden iets te hoog; verder is de overstemming goed. De proeven reikten niet verder dan 900 atm. De waarden b „berekend" zijn uit (1) bepaald door middel van

$$b_g = 910\,; \qquad b_0 = 306.$$

b_g is dus *iets* kleiner dan bij 0° en 100°, maar b_0 is wederom sterk gedaald. Opmerkelijk is, dat terwijl van 0° tot 99° de daling van b_0 77 bedroeg, die tusschen 99° en 200° 80 bedraagt, alzoo per graad juist evenveel, nl. 0,8.

Wat $b_g - b_0$ betreft, zoo hebben wij thans:

0°	$b_g - b_0 = 454$	$(b_g - b_0)^2 = 20{,}61$
200°	„ $= 604$	„ $= 36{,}48$

De verhouding der beide waarden van $(b_g - b_0)^2$ is 1,77, terwijl $1 + \alpha t = 1{,}73$ is. Had men bij 200° $b_g - b_0$ slechts 6 eenheden kleiner genomen, dus = 598, dan zou de genoemde verhouding

eveneens = 1,73 geworden zijn. Wij kunnen dus gerust aannemen, dat $(b_g - b_0)^2$ tusschen twee zoo uiteenloopende temperatuurgrenzen als 0° en 200° strikt *evenredig* met de temperatuur gevonden wordt, zoodat de grootheid α *geheel onafhankelijk* daarvan moet wezen.

Dat α onafhankelijk van T is, heeft zeker niets bevreemdends; het tegendeel zou eerder opmerkelijk schijnen. Prof. v. d. Waals maakte dan ook, toen hij — om de grootheid $\frac{T}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_k$ bij CO_2 te doen sluiten — tot die aanname gevoerd werd, onmiddellijk op het bevreemdende daarvan opmerkzaam. [1])

Wij willen nog even opmerkzaam maken op een gevolgtrekking van het feit, dat $b_g - b_0$ evenredig aan $\sqrt{T}$ zou zijn.

Stellen wij

$$b_g - b_0 = \sqrt{\gamma T},$$

dan gaat (1) over in

$$\frac{b - b_g + \sqrt{\gamma T}}{v - b} = 1 - \frac{(b - b_g + \sqrt{\gamma T})^2}{\gamma T} = 2\frac{b_g - b}{\sqrt{\gamma T}} - \frac{(b_g - b)^2}{\gamma T}.$$

Bij kleine $b_g - b$ en groote v wordt dit benaderd:

$$\frac{\sqrt{\gamma T}}{v} = 2\frac{b_g - b}{\sqrt{\gamma T}},$$

derhalve

$$b_g - b = \frac{\gamma T}{2v}.$$

En daar v alsdan benaderd $= \frac{RT}{p}$ is, zoo wordt

$$b_g - b = \frac{\gamma}{2R} \cdot p,$$

of

$$\underline{b = b_g - \gamma' p.}$$

d. w. z. de waarde van b hangt slechts — daar b_g nagenoeg onveranderd blijft — van p af, en niet meer van v of T. De waarden van b, berekend bij *dezelfde* drukken, verschillen dus evenveel, hetzij de temperatuur 0°, dan wel 200° is. Immers

$$b_1 - b_2 = \gamma'(p_2 - p_1).$$

Wij vonden dit dan ook in de bovenstaande tabellen bewaarheid. [2]) Ter nadere vergelijking schrijven wij de „berekende" waarden van b van 100 tot 100 atm. nog eens af.

[1]) l. c. III, blz. 704.

[2]) Ik maakte hierop reeds vroeger in een verhandeling in de *Archives Teyler* („Sur l'influence des corrections, etc." (2) VII, 3e partie, p. 26—27.) opmerkzaam. Aldaar verifieerde ik de bij waterstof gevonden b-waarden aan een empirische formule van Kamerlingh Onnes.

p	b 0°	b 100°	b 200°
100	907	—	—
	11		
200	896	897	889
	10	10	10
300	886	887	879
	11	11	11
400	875	876	868
	10	10	10
500	865	866	858
	10	10	10
600	855	856	848
	10	10	10
700	845	846	838
	10	10	10
800	835	836	828
	9	9	9
900	826	827	819
	9	9	
1000	817	818	—

Zooals men ziet, zijn de verschillen geheel gelijk. De b-waarden bij 200° zijn alle 8 eenheden lager dan de overeenkomstige waarden bij 0° en 100°, doordat bij 200° b_g 7 eenheden lager is. Maar het verloop is altijd geheel hetzelfde. En daar bij gelijke p steeds *grootere* waarden van v behooren, wanneer de temperatuur stijgt, spreekt het van zelf, dat b_0 steeds kleiner moet uitvallen.

Uit het bovenstaande volgt ook, dat men b_g onmiddellijk op het oog kan bepalen, door bij de gevonden waarden van b bij bv. 500 atm. 52 eenheden op te tellen, of bij de waarden bij 400 atm. 32 eenheden, enz.

Op het bovenstaande zij nog de volgende kleine berekening gebazeerd. Daar $b_1 - b_2$ bij $p_2 - p_1 = 100$ in het begin circa 10 à 11 bedraagt, zoo is

$$\gamma' = \frac{\gamma}{2R} = \frac{10{,}5 \times 10^{-6}}{100} = 0{,}105 \times 10^{-6}.$$

Derhalve is

$$b_g - b_0 = \sqrt{\gamma T} = 10^{-3}\sqrt{0{,}21\,RT} = 10^{-3}\sqrt{0{,}21 \times 0{,}9994\,(1 + \alpha t)},$$

of

$$b_g - b_0 = 10^{-6}\sqrt{21 \times 10^4\,(1 + \alpha t)}.$$

Bij 0° is dus $10^6(b_g - b_0) = 458$ (gevonden 454).

Bij 100° wordt $10^6(b_g - b_0) = \sqrt{21 \times 10^4 \times 1{,}3627} = 535$ (gev. 531).

Bij 200° vinden wij $10^6(b_g - b_0) = \sqrt{21 \times 10^4 \times 1{,}7324} = 603$ (gev. 604).

V. Tengevolge der veranderlijkheid van $b_g - b_0$ met de temperatuur ondergaan de berekeningen van § 3 natuurlijk eenige correctie. Mocht b_g constant blijven — waarvoor ook spreekt, dat volgens een opmerking van D. BERTHELOT de ervaring voor de verhouding tusschen de temperatuur, waarbij een gas in uiterst verdunden toestand de wet van BOYLE volgt, en de kritische temperatuur de waarde 2,93 à 2,98 levert; terwijl de aanname, dat b_g constant is, bij die zoo ver uit elkaar liggende temperaturen [1]) tot 2,9 voert — dan zal ook bij de kritische isotherm b_g circa 920 kunnen gesteld worden. Maar b_0 zal aanmerkelijk hooger uitvallen dan bij 0° C. Wij zagen boven, dat het verschil 77 eenheden bedraagt voor 99° temperatuursverschil. Bij — 242° C. zal b_0 dus gevonden worden uit

$$b_0 = 463 + \frac{242}{99} \times 77 = 463 + 188 = 651.$$

Stellen wij dus $\underline{b_g = 920}$, $\underline{b_0 = 650}$, dan is in de eerste plaats b_g niet meer $= 2\,b_0$, maar

$$\underline{b_g = 1{,}415\,b_0}.$$

De veranderlijkheid van b is dus veel minder groot dan bij 0°, en als gevolg daarvan zullen de grootheden β_1 en β_2 nog kleiner uitvallen; terwijl de kritische grootheden nog meer tot de normale zullen naderen.

De grootheid $\mu = \frac{b_0}{b_g - b_0}$ is thans $= \frac{1}{0{,}415} = 2{,}41$, en daardoor wordt de waarde van $x = \left(\frac{b_k - b_0}{b_g - b_0}\right)^2$ uit de vergelijking (b) niet meer 0,709, maar $= 0{,}852$. En hierdoor wordt

$$\frac{b_k - b_0}{b_g - b_0} = \sqrt{0{,}852} = 0{,}923,$$

waaruit volgt:

$$\underline{b_k = 0{,}977\,b_g = 899.}$$

Voor v_k en $\beta_1 + \beta_2$ worden thans gevonden (zie § 3):

$$v_k = 2{,}87\,b_k \quad ; \quad \beta_1 + \beta_2 = 0{,}0228.$$

Wij vinden dus:

$$\underline{v_k = 2{,}87\,b_k\,(= 2{,}80\,b_g = 3{,}97\,b_0) = 2579,}$$

een volume, dat bij 0° C. bij $p = \pm 550$ atm. bereikt wordt.

Voor β_1 en β_2 worden afzonderlijk gevonden:

$$\beta_1 = \frac{(1-x)^2}{2-x+x^2} = \underline{0{,}0117} \quad ; \quad \beta_2 = \underline{0{,}0111}.$$

---

[1]) Zie VAN DER WAALS, l. c. III, bl. 705.

En nu komen wij terug op de proefondervindelijke verificatie van v_k.

Daar 1 Gr. H_2 bij 0° C. en 1 atm. een ruimte inneemt van 11127 cM³., zoo is v_k in ccM³. uitgedrukt $= 2579 \times 10^{-6} \times 11127$, derhalve de kritische *dichtheid*:

$$d_k = \frac{1}{28{,}70} = \underline{0{,}0348}.$$

Volgens het theorema der rechte middellijn van MATHIAS is:

$$\frac{d_1 + d_2}{d_k} - 2 = \left(1 - \frac{T}{T_k}\right)\varphi,$$

waarin φ door YOUNG en MATHIAS bij verschillende niet-geassocieerde lichamen nagenoeg 1 werd gevonden.

Door DEWAR [1]) werd nu voor de vloeistofdichtheid bij het *smeltpunt* van H_2 (16°,5) gevonden 0,086, zoodat wij — onder verwaarloozing van de dampdichtheid d_2 — vinden:

$$\frac{0{,}086}{d_k} - 2 = 1 - \frac{16{,}5}{31.0} = 0{,}468,$$

wat voor d_k geeft:

$$d_k = \frac{0{,}086}{2{,}468} = \underline{0{,}0348},$$

in algeheele overeenstemming met de door ons boven berekende waarde van d_k.

Berekenen wij thans nog de overige kritische grootheden T_k, p_k, X en Y.

Voor T_k vinden wij thans:

$$RT_k = \frac{8}{27}\frac{a}{b_k} \times \frac{0{,}9549 \times 1{,}0456}{0{,}9883} = 1{,}010 \times \frac{8}{27}\frac{a}{b_k} = 0{,}299\,\frac{a}{b_k}.$$

Met $a = 300$, $b_k = 899$ vindt men dus:

$$0{,}9994\,\frac{T_k}{273} = 0{,}100,$$

zoodat

$$\underline{T_k = 27°{,}2}$$

wordt, alzoo iets te laag, daar experimenteel $\pm 31°$ is gevonden.

Voor den kritischen druk bekomen wij:

$$p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b_k^2} \times \frac{0{,}9439 \times 1{,}093}{0{,}9883} = 1{,}044 \times \frac{1}{27}\frac{a}{b_k^2} = 0{,}0387\,\frac{a}{b_k^2}.$$

---

[1]) l. c. bl. 477. Het smeltpunt wordt opgegeven 16° à 17° absoluut; de kritische temp. 30° à 32° absoluut. [Bij het kookpunt van H_2 (20° à 21°) is de vloeistofdichtheid op ± 0,07 geschat, maar dan mag de dampdichtheid niet meer verwaarloosd worden.]

Met de gevonden waarden van a en b_k wordt dus

$$\underline{p_k = 14{,}4 \text{ atm.},}$$

terwijl door DEWAR $\pm$ 15 atm. werd gevonden.

De kritische coëfficiënt X wordt:

$$X = \frac{3}{8} \times \frac{0{,}9439}{0{,}9549} = \frac{3}{8} \times 0{,}989 = \underline{0{,}371,}$$

alzoo bijna de normale waarde 0,375.

Voor $Y = \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k$ vinden wij thans een andere waarde dan vroeger. In de algemeenen uitdrukking [1])

$$\frac{T}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = 1 + \frac{1}{p}\left[\frac{a}{v^2} + \left\{\left(\frac{dP_b}{db}\right)_t - T\frac{d^2P_b}{dTdb}\right\}\frac{db}{dv}\right]$$

is nu de factor van $\frac{db}{dv}$ niet meer $= 0$ te stellen. Daar nl. $\frac{dP_b}{db} = a\,(b - b_0)$, zoo is

$$T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{dP_b}{db}\right) = -Ta\frac{db_0}{dT},$$

daar wij vonden dat a onafhankelijk is van T, b_0 daarentegen van T afhangt. Voor den faktor van $\frac{db}{dv}$ vinden wij derhalve:

$$a\left(b - b_0 + T\frac{db_0}{dT}\right).$$

Nu zagen wij boven, dat $b_g - b_0 = \sqrt{\gamma}T$, zoodat $b_0 = b_g - \sqrt{\gamma}T$, en daar b_g nagenoeg onveranderlijk met T werd gevonden:

$$T\frac{db_0}{dT} = -\frac{1}{2}\sqrt{\gamma}T = -\frac{1}{2}(b_g - b_0).$$

De factor van $\frac{db}{dv}$ wordt dus:

$$a\left(b - b_0 - \frac{1}{2}(b_g - b_0)\right),$$

wat met

$$a = \frac{RT}{(b_g - b_0)^2} = \frac{\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)}{(b_g - b_0)^2} = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(\frac{v - b}{b - b_0} - 1\right)\frac{1}{b - b_0}$$

— daar volgens (1) $\frac{1}{(b_g - b_0)^2} = \frac{1}{(b - b_0)^2}\left(1 - \frac{b - b_0}{v - b}\right)$ — overgaat in

[1]) v. d. WAALS, l. c. III, blz. 702.

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)\left(\frac{v-b}{b-b_0}-1\right)\left(1-\frac{1}{2}\frac{b_g-b_0}{b-b_0}\right).$$

De uitdrukking voor $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k$ wordt alzoo $\left(\frac{db}{dv}=\beta_1\right)$:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k=\left(1+\frac{a}{p_k v_k^2}\right)\left[1+\beta_1\left(\frac{v_k-b_k}{b_k-b_0}-1\right)\left(1-\frac{1}{2}\frac{b_g-b_0}{b_k-b_0}\right)\right].$$

Dit geeft met de boven berekende waarden (zie ook § 3):

$$Y=4\times\frac{0{,}9772}{0{,}9439}\left[1+0{,}0117\left(\frac{1680}{249}-1\right)\left(1-\frac{1}{2}\cdot\frac{270}{249}\right)\right]=$$

$$=4\times 1{,}035\,[1+0{,}0117\times 5{,}747\times 0{,}4578],$$

of

$$Y=4{,}140\times 1{,}0308=\underline{4{,}267}.$$

Gaan wij nu nog ten slotte na, of deze waarde voor $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_k$ eenigermate met de weinige experimenteele gegevens van DEWAR in overeenstemming is te brengen.

Deze vond nl. (l. c.):

$$T=20°\text{à}21° \quad | \quad p=760\ mM.$$
$$T_k=30°\text{à}32° \quad | \quad p_k=15\ \text{atm}.$$

Deze beide opgaven leveren met behulp der integraalformule

$$nep\ log\frac{p_k}{p}=f\left(\frac{T_k}{T}-1\right)$$

voor f de waarde

$$f=\frac{nep\ log\ 15}{\frac{12}{20}\ \dot{a}\ \frac{9}{21}}=2{,}708\times\left(\frac{5}{3}\ \dot{a}\ \frac{7}{3}\right),$$

naarmate men 20° en 32° of 21° en 30° neemt. De laagste waarde is 4,51, d.w.z. nog altijd hooger dan de berekende waarde 4,27. Maar men moet hierbij bedenken, dat 20° relatief zeer ver van T_k ligt ($=\frac{2}{3}\ T_k$), en dat dus bij 20° de factor f zeker grooter dan dicht bij T_k zal gevonden worden, zoodat 4,51 zeer waarschijnlijk te groot is.

Uit het bovenstaande volgt in elk geval, dat de groote extrapolatie, welke wij ons veroorloofd hebben, door uit de waarden van b bij 0°, 100° en 200° tot de waarde van b_0 bij — 242° te besluiten, inderdaad de kritische gegevens — voor zoover de spaarzame gegevens daaromtrent ons in staat stellen daarover te oordeelen — met voldoende nauwkeurigheid weergeeft. Alleen Y is wellicht te laag.

Dat de nieuwe vergelijking, door VAN DER WAALS voor de veran-

derlijkheid van b met het volume afgeleid, niet volkomen juist de experimenteele gegevens weergeeft, is wel te verwachten. Immers de vroegere correctie aangaande het gedeeltelijk samenvallen der afstandsspheren bleef bij de afleiding dier formule buitengesloten. Voor een één-atomig gas b.v., als kwikdamp, argon, etc. zou volgens de nieuwe theorie van VAN DER WAALS de grootheid b in $v—b$ onveranderlijk zijn, terwijl toch volgens de vroegere beschouwingen deze grootheid, die bij zeer groote volumens gelijk aan 4-maal het moleculairvolume is, bij kleine volumina zeker kleiner zal gevonden worden, en tot ongeveer 2-maal het moleculairvolume zal moeten naderen — althans wanneer de gedaante der moleculen op deze berekening geen invloed uitoefent.

Natuurkunde. — De Heer H. A. LORENTZ biedt eene mededeeling aan: *„Bijdragen tot de electronentheorie."* I.

Invoering van nieuwe eenheden in de grondvergelijkingen.

§ 1. Wanneer men, zooals ik het in vroegere verhandelingen gedaan heb, alle grootheden in electromagnetische eenheden uitdrukt, bestaan tusschen de dichtheid ϱ der lading van een electron, de snelheid $\mathfrak{v}$ van een punt daarvan, de dielectrische verplaatsing $\mathfrak{d}$ in den aether, den stroom $\mathfrak{l}$ en de magnetische kracht $\mathfrak{h}$ de volgende betrekkingen [1])

$$div\ \mathfrak{d} = \varrho,$$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + div\ (\varrho\ \mathfrak{v}) = 0,$$

$$\mathfrak{l} = \dot{\mathfrak{d}} + \varrho\ \mathfrak{v},$$

$$div\ \mathfrak{h} = 0,$$

$$rot\ \mathfrak{h} = 4\pi\ \mathfrak{l} = 4\pi\ (\dot{\mathfrak{d}} + \varrho\ \mathfrak{v}),$$

$$4\pi\ c^2\ rot\ \mathfrak{d} = -\dot{\mathfrak{h}},$$

waarin c de snelheid van het licht in den aether voorstelt. Men kan aan deze vergelijkingen nog toevoegen de volgende uitdrukking voor

[1]) Zie mijn *Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern.* Evenals in deze verhandeling neem ik aan dat alle grootheden doorloopende functiën der coördinaten zijn; met name geldt dat van ρ, d. w. z. de dichtheid der lading van een electron wordt ondersteld aan het oppervlak van het electron vloeiend tot 0 over te gaan. De gebezigde notaties zijn, afgezien van de letters, dezelfde als vroeger. Het scalaire product van twee vectoren $\mathfrak{a}$ en $\mathfrak{b}$ wordt door $(\mathfrak{a}\ .\ \mathfrak{b})$, het vector-product door $[\mathfrak{a}\ .\ \mathfrak{b}]$ voorgesteld. Het coördinatenstelsel staat stil.

de electrische kracht, d. w. z. de kracht per eenheid van lading, die een geladen volume-element van den aether ondervindt,

$$\mathfrak{f} = 4\pi c^2 \mathfrak{d} + [\mathfrak{v} \,.\, \mathfrak{h}].$$

De formules worden iets regelmatiger wanneer men ϱ, $\mathfrak{d}$, $\mathfrak{l}$ en $\mathfrak{f}$ in electrostatische eenheden uitdrukt, terwijl men zich wat $\mathfrak{h}$ betreft aan de electromagnetische eenheden houdt; verder kunnen vele vergelijkingen nog vereenvoudigd worden, wanneer men in plaats van de eenheden van lading en magneetpool, die men gewoonlijk tot grondslag van het electrostatische en het electromagnetische stelsel kiest, andere invoert, die $\sqrt{4\pi}$ maal kleiner zijn.[1]) Een en ander heeft ten gevolge, dat men in de bovenstaande vergelijkingen ϱ, $\mathfrak{d}$, $\mathfrak{l}$ door $\frac{\varrho}{c\sqrt{4\pi}}$, $\frac{\mathfrak{d}}{c\sqrt{4\pi}}$, $\frac{\mathfrak{l}}{c\sqrt{4\pi}}$ moet vervangen, en $\mathfrak{f}$ — daar deze letter thans de kracht moet voorstellen, op de nieuwe eenheid van lading werkende — door $c\sqrt{4\pi} \,.\, \mathfrak{f}$; evenzoo $\mathfrak{h}$ door $\sqrt{4\pi} \,.\, \mathfrak{h}$.

De vergelijkingen nemen dientengevolge de volgende gedaante aan

$$div\, \mathfrak{d} = \varrho \,, \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(I)}$$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + div\, (\varrho\, \mathfrak{v}) = 0 \,, \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(II)}$$

$$\mathfrak{l} = \dot{\mathfrak{d}} + \varrho\, \mathfrak{v} \,, \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(III)}$$

$$div\, \mathfrak{h} = 0 \,, \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(IV)}$$

$$rot\, \mathfrak{h} = \frac{1}{c}\, \mathfrak{l} = \frac{1}{c}\, (\dot{\mathfrak{d}} + \varrho\, \mathfrak{v}) \,, \quad \ldots\ldots \quad \text{(V)}$$

$$rot\, \mathfrak{d} = -\frac{1}{c}\, \dot{\mathfrak{h}} \,, \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(VI)}$$

$$\mathfrak{f} = \mathfrak{d} + \frac{1}{c}\, [\mathfrak{v} \,.\, \mathfrak{h}] \,, \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(VII)}$$

bij welke laatste vergelijking wij nog opmerken dat $\mathfrak{d}$ de electrische kracht is, die op rustende lading zou werken.

Het electrische arbeidsvermogen per volume-eenheid wordt gegeven door

$$W_e = \frac{1}{2}\, \mathfrak{d}^2 \,. \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(VIII)}$$

en het magnetische arbeidsvermogen per volume-eenheid door

$$W_m = \frac{1}{2}\, \mathfrak{h}^2 \,, \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(IX)}$$

terwijl de energiestroom van Poynting door

$$\mathfrak{S} = c\, [\mathfrak{d} \,.\, \mathfrak{h}] \,. \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{(X)}$$

bepaald wordt.

---

[1]) Deze wijziging is vooral door Heaviside warm aanbevolen. De eenheden, zooals ik ze hier kies, zijn dezelfde die in de *Mathematische Encyclopädie* worden gebezigd.

Het totale electrische arbeidsvermogen van een stelsel zullen wij door U, het totale magnetische arbeidsvermogen door T voorstellen.

Wij merken nog op dat zoodra de stroom $\mathfrak{k}$ overal bekend is, de vergelijkingen (IV) en (V) de magnetische kracht $\mathfrak{h}$ bepalen, waaruit dan verder W_m en T volgt. In dezen zin kan men zeggen dat bij elke electriciteitsbeweging eene bepaalde magnetische energie behoort.

Scalaire potentiaal en vectorpotentiaal.

§ 2. Men kan de vergelijkingen van § 1 op elk stelsel toepassen, waarin geladen materie zich door den aether beweegt, hetzij de lading alleen binnen zekere uiterst kleine ruimtedeelen bestaat (electronen), of op andere wijze verdeeld is. Ook kunnen de bewegingen van allerlei aard zijn; men kan zich voorstellen dat electronen eene translatie hebben, dat zij wentelen en zelfs dat zij op willekeurige wijze gedeformeerd worden; alleen moet worden aangenomen dat elk volume-element zijne lading behoudt. Dit wordt door de vergelijking (II) uitgedrukt, en hierop berust het ook dat de door (III) bepaalde electrische stroom $\mathfrak{k}$ (uit den verplaatsingsstroom $\dot{\mathfrak{d}}$ en den convectiestroom $\varrho\mathfrak{v}$ samengesteld) steeds solenoidaal verdeeld is, d.w.z. dat

$$div\, \mathfrak{k} = 0$$

is.

Kent men nu de beweging der geladen materie, dan kan men het electromagnetisch veld in den aether, zoowel binnen als buiten die materie, met behulp van (I)—(VI) bepalen; dit vraagstuk kan worden teruggebracht tot vergelijkingen van den vorm

$$\Delta\psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = -a, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

waarin a eene bekende, en ψ eene onbekende functie van x, y, z, t is.

Zij σ een gesloten oppervlak met de naar buiten getrokken normaal n, die de hoeken λ, μ, ν met de coördinaatassen maakt.

Geldt nu de vergelijking (1) in de geheele ruimte S binnen dat oppervlak, dan heeft men voor de waarde van ψ in een willekeurig punt P daarvan op den tijd t,

$$\psi = \frac{1}{4\pi}\int\frac{1}{r}[a]\,dS + \frac{1}{4\pi}\int\left\{\frac{1}{r}\left[\frac{\partial\psi}{\partial n}\right] - [\psi]\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{1}{r}\right)\right\}d\sigma, \quad . \quad . \quad (2)$$

waar de eerste integraal over de ruimte S, de tweede over het oppervlak σ moet worden genomen. Onder r moet de afstand tot het punt P verstaan worden, terwijl de insluiting in vierkante haken moet dienen om de waarden op den tijd $t - \frac{r}{c}$ aan te geven.

Stellen wij ons nu voor dat het oppervlak σ zich naar alle zijden tot in het oneindige verwijdert en onderstellen wij dat de omstandigheden van dien aard zijn, dat de oppervlakte-integraal in (2) tot 0 nadert. Dan gaat de vergelijking over in

$$\psi = \frac{1}{4\pi}\int \frac{1}{r}\,[a]\,dS, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

waarbij nu de integratie over de oneindige ruimte moet worden uitgestrekt.

§ 3. Men kan uit de formules (I)—(VI) op verschillende wijzen vergelijkingen van den vorm (1) afleiden; er bestaan b.v. zulke betrekkingen voor de afzonderlijke componenten van $\mathfrak{d}$ en $\mathfrak{h}$. Eenvoudiger is het echter, zooals Levi Civita [1]) en Wiechert [2]) gedaan hebben, de oplossing afhankelijk te maken van vier hulpgrootheden, een scalairen potentiaal φ en de drie componenten $\mathfrak{a}_x$, $\mathfrak{a}_y$, $\mathfrak{a}_z$ van een vectorpotentiaal $\mathfrak{a}$. Deze grootheden voldoen aan de vergelijkingen

$$\Delta\varphi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = -\varrho,$$

$$\Delta\mathfrak{a}_x - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\mathfrak{a}_x}{\partial t^2} = -\frac{1}{c}\varrho\,\mathfrak{v}_x, \qquad \Delta\mathfrak{a}_y - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\mathfrak{a}_y}{\partial t^2} = -\frac{1}{c}\varrho\,\mathfrak{v}_y, \text{ enz.}$$

en hebben dus volgens (3) de waarden

$$\varphi = \frac{1}{4\pi}\int \frac{1}{r}\,[\varrho]\,dS,$$

$$\mathfrak{a}_x = \frac{1}{4\pi c}\int \frac{1}{r}\,[\varrho\,\mathfrak{v}_x]\,dS \quad , \quad \mathfrak{a}_y = \frac{1}{4\pi c}\int \frac{1}{r}\,[\varrho\,\mathfrak{v}_y]\,dS, \text{ enz.}$$

Uit φ en $\mathfrak{a}$ vindt men dan de dielectrische verplaatsing $\mathfrak{d}$ en de magnetische kracht $\mathfrak{h}$ met behulp van de betrekkingen [3])

$$\mathfrak{d} = -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{a}} - grad\,\varphi, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

$$\mathfrak{h} = rot\,\mathfrak{a}. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Het verdient bovendien opmerking dat tusschen den scalairen potentiaal en den vectorpotentiaal een verband bestaat, dat wordt uitgedrukt door de vergelijking

$$div\,\mathfrak{a} = -\frac{1}{c}\dot{\varphi}. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

---

[1]) Levi Civita, Nuovo Cimento, (4), vol. 6, p. 93 , 1897.

[2]) Wiechert, Arch. néerl., (2), T. 5, p. 549.

[3]) Onder *grad* φ („gradient van φ") wordt de vector met de componenten $\frac{\partial\varphi}{\partial x}$, $\frac{\partial\varphi}{\partial y}$, $\frac{\partial\varphi}{\partial z}$ verstaan.

Stellingen die overeenkomen met het beginsel van D'ALEMBERT *en het principe der kleinste werking.*

§ 4. Wanneer men beproeft, met behulp van zekere onderstellingen over het mechanisme der electromagnetische werkingen, de grondvergelijkingen uit de beginselen der mechanica af te leiden, stuit men op aanmerkelijke moeilijkheden. Men kan echter, zonder zich aan zulk eene afleiding te wagen, dus terwijl men de vergelijkingen op den voorgrond stelt, daaruit door wiskundige herleidingen stellingen afleiden, die wat hun vorm betreft, met theorema's uit de mechanica overeenkomen, en bij de behandeling van menig vraagstuk goede diensten kunnen bewijzen. Dit is vooral door ABRAHAM in zijne belangrijke verhandeling „Principien der Dynamik des Elektrons" [1]) gedaan. Wat in § § 4—6 voorkomt vindt men in anderen vorm ook bij dezen natuurkundige.

Denken wij ons een stelsel van electronen dat zich op deze of gene wijze door den zich tot in het oneindige uitstrekkenden aether beweegt en laten wij van elken toestand die daarbij voorkomt tot een oneindig weinig daarvan afwijkenden (*gevarieerden*) toestand overgaan. De variatie of virtueele verandering moge hierin bestaan dat de punten der electronen de oneindig kleine verplaatsingen $\mathfrak{q}$ ondergaan, terwijl ook de dielectrische verplaatsing verandert.

Wij schrijven voor het verschil tusschen de dielectrische verplaatsing voor en na de verandering, in eenzelfde punt van den aether, $\delta\mathfrak{d}$ en gebruiken het variatieteeken δ ook bij andere grootheden in denzelfden zin. Overigens onderwerpen wij de variaties aan de voorwaarde dat elk volume-element bij de verplaatsingen $\mathfrak{q}$ zijne lading medeneemt, wat door de met (II) overeenkomende betrekking

$$\delta\varrho + div\,(\varrho\,\mathfrak{q}) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

wordt uitgedrukt, en dat ook na de variatie aan de voorwaarde (I) voldaan is.

Dan is de vector

$$\delta\mathfrak{d} + \varrho\,\mathfrak{q}$$

solenoidaal verdeeld; immers, uit (I) volgt

$$div\,\delta\mathfrak{d} = \delta\varrho,$$

en voor het tweede lid mag men hier, blijkens (7), schrijven: $-\,div\,(\varrho\,\mathfrak{q})$.

Stellen wij ons voor dat $\mathfrak{q}$ en $\delta\mathfrak{d}$ op elk oogenblik t gekozen zijn, en wel zoodanig dat zij continu met den tijd veranderen. Den gevarieerden toestand definieeren wij dan door vast te stellen dat de

[1]) DRUDE's Annalen, **10**, p. 105, 1903.

punten van elk electron de bovengenoemde gevarieerde standen op dezelfde oogenblikken zullen innemen, waarop zij bij de werkelijke beweging de overeenkomstige oorspronkelijke standen bereiken en dat eveneens in ieder punt der ruimte de gevarieerde dielectrische verplaatsing op hetzelfde oogenblik bestaat als de oorspronkelijke dielectrische verplaatsing bij den werkelijken bewegingstoestand.

Zooals men ziet is hiermede de snelheid der geladen materie en de veranderingssnelheid van $\mathfrak{d}$ voor den gevarieerden toestand gegeven, d. w. z. zoowel de convectie- als de verplaatsingsstroom. Wij kennen dus ook den gevarieerden stroom $\mathfrak{l}$ en het eerste werk zal zijn, de variatie $\delta\mathfrak{l}$ met behulp van $\mathfrak{q}$ en $\delta\mathfrak{d}$ uit te drukken. Daarbij kunnen wij er vooraf van verzekerd zijn dat $\delta\mathfrak{l}$ solenoidaal verdeeld is. Dit volgt hiernit dat in de verschillende toestanden die elkander bij het gevarieerde verschijnsel opvolgen een bepaald volume-element steeds dezelfde lading heeft en dat ook steeds aan de voorwaarde (I) voldaan is.

§ 5. Wij zullen vooreerst $\delta\mathfrak{v}_x$ beschouwen. Daaronder hebben wij, zooals gezegd is, de verandering in een bepaald punt der ruimte te verstaan. Duidt men met $(\delta\mathfrak{v}_x)$ de verandering voor een bepaald punt van een electron aan, dan is klaarblijkelijk

$$(\delta\mathfrak{v}_x) = \delta\mathfrak{v}_x + \mathfrak{q}_x \frac{\partial\mathfrak{v}_x}{\partial x} + \mathfrak{q}_y \frac{\partial\mathfrak{v}_x}{\partial y} + \mathfrak{q}_z \frac{\partial\mathfrak{v}_x}{\partial z}.$$

Gemakkelijk toont men aan dat

$$(\delta\mathfrak{v}_x) = \frac{d\mathfrak{q}_x}{dt}$$

is, wanneer men onder $\frac{d\mathfrak{q}_x}{dt}$ niet de verandering per tijdseenheid in een vast punt der ruimte verstaat, waarvoor wij $\frac{\partial\mathfrak{q}_x}{\partial t}$ of $\dot{\mathfrak{q}}_x$ schrijven, maar de verandering van $\mathfrak{q}_x$ voor een bepaald punt van een electron. Derhalve is ook

$$(\delta\mathfrak{v}_x) = \dot{\mathfrak{q}}_x + \mathfrak{v}_x \frac{\partial\mathfrak{q}_x}{\partial x} + \mathfrak{v}_y \frac{\partial\mathfrak{q}_x}{\partial y} + \mathfrak{v}_z \frac{\partial\mathfrak{q}_x}{\partial z}.$$

Met behulp van deze vergelijkingen en van (7) vindt men nu

$$\delta\mathfrak{l}_x = \delta(\dot{\mathfrak{d}}_x + \varrho\,\mathfrak{v}_x) = \delta\dot{\mathfrak{d}}_x + \varrho\,\delta\mathfrak{v}_x + \mathfrak{v}_x\,\delta\varrho =$$

$$= \delta\dot{\mathfrak{d}}_x + \varrho\,\dot{\mathfrak{q}}_x + \varrho\,\mathfrak{v}_x \frac{\partial\mathfrak{q}_x}{\partial x} + \varrho\,\mathfrak{v}_y \frac{\partial\mathfrak{q}_x}{\partial y} + \varrho\,\mathfrak{v}_z \frac{\partial\mathfrak{q}_x}{\partial z} -$$

$$- \varrho\,\mathfrak{q}_x \frac{\partial\mathfrak{v}_x}{\partial x} - \varrho\,\mathfrak{q}_y \frac{\partial\mathfrak{v}_x}{\partial y} - \varrho\,\mathfrak{q}_z \frac{\partial\mathfrak{v}_x}{\partial z} - \mathfrak{v}_x\,div\,(\varrho\,\mathfrak{q}),$$

of wanneer men bij het tweede lid het eerste lid van (II), met $\mathfrak{q}_x$ vermenigvuldigd, voegt, na eenige verdere herleiding

$$\delta \mathfrak{l}_x = \frac{\partial}{\partial t}(\delta \mathfrak{d}_x + \varrho\, \mathfrak{q}_x) + \varrho\, \mathfrak{v}_x \frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial x} + \varrho\, \mathfrak{v}_y \frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial y} + \varrho\, \mathfrak{v}_z \frac{\partial \mathfrak{q}_x}{\partial z} - \mathfrak{v}_x\, div\,(\varrho\, \mathfrak{q}) -$$

$$- \varrho\, \mathfrak{q}_x \frac{\partial \mathfrak{v}_x}{\partial x} - \varrho\, \mathfrak{q}_y \frac{\partial \mathfrak{v}_x}{\partial y} - \varrho\, \mathfrak{q}_z \frac{\partial \mathfrak{v}_x}{\partial z} + \mathfrak{q}_x\, div\,(\varrho\, \mathfrak{v}) =$$

$$= \frac{\partial}{\partial t}(\delta \mathfrak{d}_x + \varrho\, \mathfrak{q}_x) + \frac{\partial}{\partial y}[\varrho\,(\mathfrak{q}_x \mathfrak{v}_y - \mathfrak{q}_y \mathfrak{v}_x)] - \frac{\partial}{\partial z}[\varrho\,(\mathfrak{q}_z \mathfrak{v}_x - \mathfrak{q}_x \mathfrak{v}_z)].$$

De twee laatste termen te zamen zijn de eerste component der rotatie van den vector met de componenten

$$\varrho\,(\mathfrak{q}_y \mathfrak{v}_z - \mathfrak{q}_z \mathfrak{v}_y),\ \varrho\,(\mathfrak{q}_z \mathfrak{v}_x - \mathfrak{q}_x \mathfrak{v}_z),\ \varrho\,(\mathfrak{q}_x \mathfrak{v}_y - \mathfrak{q}_y \mathfrak{v}_x),$$

welke vector niet anders is dan het vectorproduct van $\mathfrak{q}$ en $\mathfrak{v}$, vermenigvuldigd met ϱ. Gaat men met $\delta \mathfrak{l}_y$ en $\delta \mathfrak{l}_z$ op dezelfde wijze te werk als met $\delta \mathfrak{l}_x$, dan komt er ten slotte

$$\delta \mathfrak{l} = \frac{\partial}{\partial t}(\delta \mathfrak{d} + \varrho\, \mathfrak{q}) + rot\,\{\varrho\,[\mathfrak{q} \cdot \mathfrak{v}]\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Door deze uitkomst wordt bevestigd dat $\delta \mathfrak{l}$ solenoidaal verdeeld is. De door den laatsten term voorgestelde vector heeft nl. deze eigenschap wegens den mathematischen vorm van dien term en wij zagen reeds dat de vector $\delta \mathfrak{d} + \varrho\, \mathfrak{q}$ solenoidaal verdeeld is.

§ 6. Wanneer wij ons nu voorstellen dat op de aan het slot van § 1 besproken wijze bij elke electriciteitsbeweging eene bepaalde magnetische energie behoort, kunnen wij uit de voor $\delta \mathfrak{l}$ gevonden uitkomst de variatie δT dier energie berekenen.

Vooreerst volgt uit

$$T = \frac{1}{2}\int \mathfrak{h}^2\, dS$$

$$\delta T = \int (\mathfrak{h}_x\, \delta \mathfrak{h}_x + \mathfrak{h}_y\, \delta \mathfrak{h}_y + \mathfrak{h}_z\, \delta \mathfrak{h}_z)\, dS = \int (\mathfrak{h} \cdot \delta \mathfrak{h})\, dS.$$

De integratie moet hier over de oneindige ruimte worden uitgestrekt. Hetzelfde geldt van andere ruimte-integralen en wanneer er geïntegreerd of partieel geïntegreerd wordt, nemen wij aan dat de daarbij te voorschijn komende integralen over het oneindige grensvlak der ruimte verdwijnen.

Vervangen wij nu volgens (5) $\mathfrak{h}$ door $rot\ \mathfrak{a}$, passen wij vervolgens partiëele integratie toe en bedenken wij dat tengevolge van (V)

$$rot\ \delta \mathfrak{h} = \frac{1}{c}\, \delta \mathfrak{l}$$

is, dan verkrijgen wij

$$\delta T = \int (rot\, \mathfrak{a} \,.\, \delta \mathfrak{h})\, dS = \int (\mathfrak{a} \,.\, rot\, \delta \mathfrak{h})\, dS = \frac{1}{c} \int (\mathfrak{a} \,.\, \delta \mathfrak{l})\, dS \,. \quad . \quad (9)$$

Substitueert men hier voor $\delta \mathfrak{l}$ de waarde (8), dan komt er

$$\delta T = \frac{1}{c} \int \left(\mathfrak{a} \,.\, \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \delta \mathfrak{d} + \varrho \mathfrak{q} \right\} \right) dS + \frac{1}{c} \int \left(\mathfrak{a} \,.\, rot \left\{ \varrho [\mathfrak{q} \,.\, \mathfrak{v}] \right\} \right) dS \,. \quad (10)$$

Voor den eersten term kan men schrijven, als men van (4) gebruik maakt

$$\frac{1}{c} \frac{d}{dt} \int (\mathfrak{a} \,.\, \{ \delta \mathfrak{d} + \varrho \mathfrak{q} \})\, dS - \frac{1}{c} \int (\dot{\mathfrak{a}} \,.\, \{ \delta \mathfrak{d} + \varrho \mathfrak{q} \})\, dS =$$

$$= \frac{1}{c} \frac{d}{dt} \int (\mathfrak{a} \,.\, \{ \delta \mathfrak{d} + \varrho \mathfrak{q} \})\, dS + \int \mathfrak{d} \,.\, \{ \delta \mathfrak{d} + \varrho \mathfrak{q} \})\, dS + \int (grad\, \varphi \,.\, \{ \delta \mathfrak{d} + \varrho \mathfrak{q} \}) dS. \quad (11)$$

Nu is blijkens (9)

$$\frac{1}{c} \int (\mathfrak{a} \,.\, \{ \delta \mathfrak{d} + \varrho \mathfrak{q} \})\, dS \,. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

de verandering die de magnetische energie van het stelsel zou ondergaan wanneer men aan den stroom de verandering $\delta \mathfrak{d} + \varrho \mathfrak{q}$ gaf. Wij zullen *deze* variatie van den stroom $\delta' \mathfrak{l}$, de daarbij behoorende variatiën van $\mathfrak{h}$ en T, $\delta' \mathfrak{h}$ en $\delta' T$ noemen. Ik doe opmerken dat $\delta' \mathfrak{l}$ de stroom is, die er zou bestaan, wanneer de door $\mathfrak{q}$ en $\delta \mathfrak{d}$ voorgestelde virtueele veranderingen in de tijdseenheid tot stand kwamen.

Verder is $\int (\mathfrak{d} \,.\, \delta \mathfrak{d})\, dS$ de variatie in het electrische arbeidsvermogen U bij den overgang van den oorspronkelijken tot den nieuwen toestand, terwijl wegens de solenoidale verdeeling van $\{ \delta \mathfrak{d} + \varrho \mathfrak{q} \}$ de laatste integraal in (11) verdwijnt. Derhalve wordt de eerste term in (10)

$$\frac{d \delta' T}{dt} + \delta U + \int (\mathfrak{d} \,.\, \varrho \mathfrak{q})\, dS.$$

Door partieele integratie gaat de laatste term van δT over in

$$\frac{1}{c} \int (rot\, \mathfrak{a} \,.\, \{ \varrho [\mathfrak{q} \,.\, \mathfrak{v}] \})\, dS = \frac{1}{c} \int \varrho\, (\mathfrak{h} \,.\, [\mathfrak{q} \,.\, \mathfrak{v}])\, dS = \frac{1}{c} \int \varrho\, (\mathfrak{q} \,.\, [\mathfrak{v} \,.\, \mathfrak{h}])\, dS,$$

zoodat eindelijk

$$\delta T = \frac{d \delta' T}{dt} + \delta U + \int \varrho \left(\mathfrak{q} \,.\, \left\{ \mathfrak{d} + \frac{1}{c} [\mathfrak{v} \,.\, \mathfrak{h}] \right\} \right) dS$$

wordt.

Nu is blijkens (VII) de laatste term niet anders dan de arbeid dien de op de electronen door den aether uitgeoefende electrische krachten bij de verplaatsingen $\mathfrak{q}$ verrichten. Stelt men dien arbeid door δE voor, dan is dus

$$\delta E = \delta (T - U) - \frac{d\delta' T}{dt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

welke vergelijking eene met het principe van D'ALEMBERT overeenkomende stelling uitdrukt.

§ 7. De electrische krachten waarvan de arbeid door δE werd voorgesteld, bepalen, in vereeniging met eventueele andere krachten, de beweging der electronen. Stellen wij ons voor dat deze eene werkelijke massa en dus ook eene gewone kinetische energie T_1 hebben, en dat die andere krachten, waarvan zooeven sprake was, van eene potentieele energie U_1 afhangen, dan zal de totale arbeid der op de electronen werkende krachten $\delta E - \delta U_1$ zijn. Nu geldt voor elk stelsel van materieele deeltjes de algemeene bewegingsvergelijking

$$\delta A = \frac{d\delta' T_1}{dt} - \delta T_1 ,$$

wanneer $\delta' T_1$ de verandering voorstelt, die de kinetische energie zou ondergaan, wanneer aan de snelheden der punten de veranderingen werden gegeven, die men bij den overgang tot den gevarieerden toestand aan de coördinaten geeft en wanneer men aanneemt dat de gevarieerde standen op dezelfde oogenblikken bereikt worden als de overeenkomstige werkelijke standen, terwijl δA de arbeid der krachten bij de virtueele verplaatsing is. Past men deze stelling op de electronen toe, daarbij δA door $\delta E - \delta U_1$ vervangende, dan komt er

$$\delta \{(T + T_1) - (U + U_1)\} - \frac{d\delta'(T + T_1)}{dt} = 0.$$

Hieruit volgt eindelijk door vermenigvuldiging met dt en integratie van t_1 tot t_2, wanneer men onderstelt dat op deze oogenblikken, zoowel de verplaatsingen η als de variatie der dielectrische verplaatsing $\delta \mathfrak{d}$ verdwijnen,

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \{(T + T_1) - (U + U_1)\}\, dt = 0,$$

welke vergelijking met het beginsel der kleinste werking overeenkomt.

§ 8. In het bovenstaande werden de veranderingen van T en U voor het geheele zich tot in het oneindige uitstrekkende stelsel beschouwd. Men komt echter tot dergelijke uitkomsten, wanneer men zich wel is waar in het *geheele* stelsel de door η en $\delta \mathfrak{d}$ aangegeven variaties voorstelt, maar onder T en U de magnetische en de electrische energie verstaat, die binnen een of ander vaststaand gesloten oppervlak σ voorkomen. In de medegedeelde berekeningen

komt dan alleen deze verandering dat, overal waar wij partieel geïntegreerd hebben, integralen over het oppervlak σ aan de uitkomsten worden toegevoegd. Duiden wij de hoeken die de aan het oppervlak naar buiten getrokkken normaal met de positieve coördinaat-assen maakt, door λ, μ, ν aan, dan komt in het tweede lid van (9) na de partieele integratie de term

$$\int \begin{vmatrix} \cos\lambda, & \cos\mu, & \cos\nu \\ \mathfrak{a}_x, & \mathfrak{a}_y, & \mathfrak{a}_z \\ \mathfrak{d}\mathfrak{h}_x, & \mathfrak{d}\mathfrak{h}_y, & \mathfrak{d}\mathfrak{h}_z \end{vmatrix} d\sigma = \int [\mathfrak{a} \,.\, \mathfrak{d}\mathfrak{h}]_n \, d\sigma.$$

Voor den term (12) moeten wij nu niet meer schrijven $\mathfrak{d}'T$, maar

$$\mathfrak{d}'T - \int \begin{vmatrix} \cos\lambda, & \cos\mu, & \cos\nu \\ \mathfrak{a}_x, & \mathfrak{a}_y, & \mathfrak{a}_z \\ \mathfrak{d}'\mathfrak{h}_x, & \mathfrak{d}'\mathfrak{h}_y, & \mathfrak{d}'\mathfrak{h}_z \end{vmatrix} d\sigma = \mathfrak{d}'T - \int [\mathfrak{a} \,.\, \mathfrak{d}'\mathfrak{h}]_n \, d\sigma \quad (14)$$

en voor de laatste integraal van (11) vinden wij

$$c\int (grad\,\varphi \,.\, \{rot\,\mathfrak{d}'\mathfrak{h}\})\, dS = c\int (rot\,grad\,\varphi \,.\, \mathfrak{d}'\mathfrak{h})\, dS - c\int [grad\,\varphi \,.\, \mathfrak{d}'\mathfrak{h}]_n \, d\sigma \quad (15)$$

waarin de eerste term verdwijnt.

De herleiding van den laatsten term van (10) blijft onveranderd, wanneer wij aannemen dat overal aan het oppervlak σ de dichtheid $\sigma = 0$ is.

Ten slotte komt in het tweede lid van (13) de term

$$\int \left\{ - [\mathfrak{a} \,.\, \mathfrak{d}\mathfrak{h}]_n + \frac{\partial}{\partial t} [\mathfrak{a} \,.\, \mathfrak{d}'\mathfrak{h}]_n + c\,[grad\,\varphi \,.\, \mathfrak{d}'\mathfrak{h}]_n \right\} d\sigma.$$

Nu is echter, wegens (4)

$$\frac{\partial}{dt} [\mathfrak{a} \,.\, \mathfrak{d}'\mathfrak{h}]_n + c\,[grad\,\varphi \,.\, \mathfrak{d}'\mathfrak{h}]_n =$$

$$= \left[\mathfrak{a} \,.\, \left\{\frac{\partial \mathfrak{d}'\mathfrak{h}}{\partial t}\right\}\right]_n + [\dot{\mathfrak{a}} \,.\, \mathfrak{d}'\mathfrak{h}]_n + c\,[grad\,\varphi \,.\, \mathfrak{d}'\mathfrak{h}]_n =$$

$$= \left[\mathfrak{a} \,.\, \left\{\frac{\partial \mathfrak{d}'\mathfrak{h}}{\partial t}\right\}\right]_n - c\,[\mathfrak{d} \,.\, \mathfrak{d}'\mathfrak{h}]_n,$$

zoodat men verkrijgt

$$\mathfrak{d}E = \mathfrak{d}(T-U) - \frac{d\mathfrak{d}'T}{dt} + \int \left\{ \left[\mathfrak{a} \,.\, \left\{\frac{\partial \mathfrak{d}'\mathfrak{h}}{\partial t} - \mathfrak{d}\,\mathfrak{h}\right\}\right]_n - c\,[\mathfrak{d} \,.\, \mathfrak{d}'\mathfrak{h}]_n \right\} d\sigma \quad (16)$$

§ 9. De vergelijkingen (13) en (16) leenen zich tot verschillende toepassingen, waarvan hier eenige voorbeelden volgen.

a. Wij kiezen de virtueele veranderingen in den stand der electronen en in de dielectrische verplaatsing zoodat zij evenredig zijn met de veranderingssnelheden bij de werkelijke beweging; wij stellen dus

$$\mathfrak{q} = \varepsilon\,\mathfrak{v}, \qquad \mathfrak{d}\,\mathfrak{d} = \varepsilon\,\dot{\mathfrak{d}},$$

waarin ε eene standvastige oneindig kleine grootheid is. Uit deze onderstellingen volgt

$$\delta' \mathfrak{l} = \varepsilon \mathfrak{l}, \qquad \delta' \mathfrak{h} = \varepsilon \mathfrak{h}.$$

Verder zijn de stand der electronen en de waarden van $\mathfrak{d}$ bij de gevarieerde beweging op den tijd t hetzelfde wat zij bij de werkelijke beweging op den tijd $t + \varepsilon$ zijn, m. a. w. de gevarieerde toestand is dezelfde als de werkelijke, alleen in den tijd over een interval ε vooruitgeschoven. Daaruit volgt

$$\delta T = \varepsilon \frac{dT}{dt}, \qquad \delta U = \varepsilon \frac{dU}{dt}, \qquad \delta \mathfrak{h} = \varepsilon \frac{\partial \mathfrak{h}}{\partial t}.$$

Daar de magnetische energie als eene quadratische functie der stroomcomponenten kan worden opgevat, zal zij in reden van 1 tot $1 + 2\varepsilon$ veranderen, wanneer de stroom $\mathfrak{l}$ de verandering $\varepsilon \mathfrak{l}$ ondergaat. Daaruit volgt $\delta' T = 2 \varepsilon T$.

Eindelijk wordt $\frac{\partial \delta' \mathfrak{h}}{\partial t} - \delta \mathfrak{h} = 0$.

Substitueert men de opgegeven waarden in de vergelijking (16), dan komt er na deeling door ε en vermenigvuldiging met dt, wanneer men onder dE den arbeid der electrische krachten bij de werkelijke beweging gedurende den tijd dt verstaat

$$dE = -d(T + U) - c\,dt \int [\mathfrak{d} . \mathfrak{h}]_n \, d\sigma. \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Dit is de energie-vergelijking. De laatste term stelt den energiestroom door het oppervlak σ voor.

b. Door de vergelijking (17) op een enkel electron toe te passen, dat eene translatie met veranderlijke snelheid langs eene rechte lijn heeft, kan men de kracht bepalen, die het van den aether ondervindt, en die onder zekere vereenvoudigende onderstellingen evenredig is met de versnelling en tegengesteld daaraan gericht. Deelt men deze kracht door de versnelling, dan verkrijgt men eene grootheid die men de *electromagnetische massa* van het electron kan noemen.

c. Ook wanneer het electron eene versnelling heeft, loodrecht op zijne bewegingsrichting, zooals bij eene beweging in een cirkel met standvastige snelheid, ondervindt het van den aether eene kracht die tegengesteld aan de versnelling gericht en evenredig daarmede is. Men kan deze kracht bepalen met behulp der vergelijking (16), wanneer men het oppervlak σ zich naar alle zijden tot in het oneindige laat verwijderen; men moet daarbij eene virtueele verplaatsing van het electron in de richting der versnelling beschouwen. De verhouding van de kracht en de versnelling kan men weder de electromagnetische massa van het electron noemen; deze massa heeft nu echter eene andere waarde dan in het zooeven onder *b* genoemde geval.

In beide gevallen komt men tot de uitkomst die Abraham heeft gevonden.

Ponderomotorische werking op een stelset electronen.

§ 10. Wanneer men de vergelijking (16) toepast op eene virtueele verschuiving van een willekeurig stelsel van electronen en van het geheele electrische veld, kan men eene uitdrukking vinden voor de totale kracht die de electronen van het stelsel, voor zoover zij binnen het oppervlak σ liggen, van den aether ondervinden. Het blijkt dat deze kracht kan worden voorgesteld als uit twee deelen te bestaan. Het eerste verkrijgt men, wanneer men zich voorstelt dat op het oppervlak σ de „spanningen" in den aether bestaan, waarvan reeds MAXWELL de componenten heeft aangegeven. Het tweede deel is de verandering per tijdseenheid eener over de door σ ingesloten ruimte S uitgestrekte integraal; dit deel kan buiten beschouwing blijven, wanneer men met stationaire toestanden te doen heeft, of wanneer men bij periodieke toestanden naar de gemiddelde waarde der totale kracht over eene volle periode vraagt. De afleiding uit de vergelijking (16) kan achterwege blijven, daar ik de uitkomst reeds vroeger langs directen weg heb afgeleid. De spanningscomponenten van MAXWELL zijn

$$\left.\begin{aligned} X_x &= \frac{1}{2}(\mathfrak{d}_x^2 - \mathfrak{d}_y^2 - \mathfrak{d}_z^2) + \frac{1}{2}(\mathfrak{h}_x^2 - \mathfrak{h}_y^2 - \mathfrak{h}_z^2), \text{ enz.} \\ X_y &= Y_x = \mathfrak{d}_x \mathfrak{d}_y + \mathfrak{h}_x \mathfrak{h}_y, \text{ enz.} \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

en de bovenbedoelde ruimte integraal is

$$-\frac{1}{c^2}\int \mathfrak{S}_h \, d\,S,$$

waarin $\mathfrak{S}_h$ de energiestroom van POYNTING in de richting h is, voor welke men de resulteerende kracht zoekt.

De totale kracht in de richting der x-as is b.v.

$$\Xi = \int X_n \, d\,\sigma - \frac{1}{c^2}\frac{d}{dt}\int \mathfrak{S}_x \, d\,S. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

ABRAHAM noemt den vector $\frac{1}{c^2}\int \mathfrak{S}\, d\,S$ de electromagnetische hoeveelheid van beweging.

§ 11. Eene dergelijke stelling als voor de totale door den aether op de electronen binnen σ uitgeoefende kracht bestaat ook voor het koppel dat men verkrijgt, wanneer men alle krachten waaruit zij is samengesteld naar een willekeurig punt overbrengt. Men kan dit koppel uit de vergelijking (16) afleiden, door als virtueele verplaatsing eene oneindig kleine wenteling te kiezen. Eenvoudiger echter is het van het zooeven gezegde uit te gaan.

Men kan nl. uit (19) de volgende waarden voor de componenten der kracht op een volume-element dS afleiden

$$\left.\begin{aligned} X\,dS &= \left(\frac{\partial X_x}{\partial x}+\frac{\partial X_y}{\partial y}+\frac{\partial X_z}{\partial z}\right)dS - \frac{1}{c^2}\dot{\mathfrak{S}}_x\,dS,\\ Y\,dS &= \left(\frac{\partial Y_x}{\partial x}+\frac{\partial Y_y}{\partial y}+\frac{\partial Y_z}{\partial z}\right)dS - \frac{1}{c^2}\dot{\mathfrak{S}}_y\,dS,\\ Z\,dS &= \left(\frac{\partial Z_x}{\partial x}+\frac{\partial Z_y}{\partial y}+\frac{\partial Z_z}{\partial z}\right)dS - \frac{1}{c^2}\dot{\mathfrak{S}}_z\,dS \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Hieruit volgt nu b.v. voor de eerste component van het boven bedoelde koppel

$$\int (yZ - zY)\,dS = \int (yZ_n - zY_n)\,d\sigma - \frac{1}{c^2}\int (y\dot{\mathfrak{S}}_z - z\dot{\mathfrak{S}}_y)\,dS. \quad . \quad (21)$$

§ 12. Het verdient ook opmerking dat men, door de vergelijkingen (20) met x, y, z te vermenigvuldigen, ze dan bij elkander op te tellen, en vervolgens over de ruimte S binnen het oppervlak σ te integreeren, eene uitkomst krijgt, die overeenkomt met de bekende viriaalstelling. Door op termen als $\int x\frac{\partial X_x}{\partial x}\,dS$ de partieele integratie toe te passen vindt men nl.

$$\int (Xx + Yy + Zz)\,dS = \int (X_n x + Y_n y + Z_n z)\,d\sigma -$$

$$- \int (X_x + Y_y + Z_z)\,dS - \frac{1}{c^2}\frac{d}{dt}\int (\mathfrak{S}_x x + \mathfrak{S}_y y + \mathfrak{S}_z z)\,dS. \quad . \quad (22)$$

Voor de eerste ruimte-integraal in het tweede lid kan men blijkens (18) schrijven $-(T+U)$, als T het magnetische en U het electrische arbeidsvermogen binnen σ is. Bij stationaire toestanden verdwijnt de laatste term in (22) en heeft men dus

$$\int (Xx + Yy + Zz)\,dS = \int (X_n x + Y_n y + Z_n z)\,d\sigma + T + U.$$

Een paar bijzondere gevallen van ponderomotorische werking.

§ 13. Er doen zich vele gevallen voor, waarin men met een aan alle zijden begrensd electromagnetisch stelsel te doen heeft, en waarin het omringende veld bij verwijdering van dat stelsel zoo snel afneemt dat de oppervlakte-integralen in (19) en (21) tot 0 naderen, wanneer men het oppervlak σ zich tot in het oneindige laat verwijderen en dus de ruimte-integraal over de oneindige ruimte uitstrekt. Is de toestand stationair, dan verdwijnen eveneens de ruimte-integralen, die een differentiaalquotient naar den tijd bevatten. Wij komen dan tot

het besluit dat de resulteerende kracht en evenzoo het resulteerende koppel voor het geheele stelsel 0 is, of ook, wanneer het stelsel uit twee deelen A en B bestaat, dat de totale ponderomotorische werking op het eene deel gelijk en tegengesteld is aan de totale werking op het andere.

Klaarblijkelijk geldt deze conclusie ook dan, wanneer men met periodieke toestanden te doen heeft en alleen de gemiddelde ponderomotorische werking gedurende eene volle periode of gedurende een aantal perioden op het oog heeft.

Deze stellingen zijn van belang in die gevallen, waarin het wegens den ingewikkelden aard der verschijnselen in een der twee genoemde deelen, stel in A, moeilijk is de ponderomotorische werking op dat deel rechtstreeks te berekenen, maar waarin men dat wel voor het deel B, omdat daarin de verschijnselen eenvoudiger zijn, kan doen. Heeft men de werking op B bepaald, dan is daarmede de werking op A tevens gevonden.

Als voorbeeld kunnen de bekende electromagnetische rotatieverschijnselen dienen.

Stel dat een cilindrische magneet met de as PQ in twee punten van zijn oppervlak R en S in aanraking is met de uiteinden van een draad W, waarin eene electromotorische kracht werkt, zoodat een stroom ontstaat, die in den draad en den magneet rondloopt. Zooals men weet, en zooals men uit de formule (VII) kan afleiden, werken op dien draad W krachten, die een draaiingsmoment ten opzichte van de as PQ tengevolge hebben; het is gemakkelijk, de grootte van dit moment aan te geven. Een even groot draaiingsmoment van tegengestelde richting moeten dan de krachten hebben, die op den magneet werken; onder den invloed van dit moment zal de magneet zich in beweging stellen wanneer hij om de as kan draaien. Men ziet dat het om tot dit besluit te komen niet noodig is, in bijzonderheden te treden over de electronenbewegingen in den magneet.

Dat de gebezigde stelling hier werkelijk toegepast mocht worden, ziet men aanstonds in, als men bedenkt dat het beschouwde stelsel door een magnetisch veld omringd is, dat op grooten afstand overeenkomt met het veld van een magneet met twee polen, die als punten beschouwd kunnen worden. Zijn er electrische ladingen aanwezig, maar zóó, dat de totale lading van het stelsel 0 is, dan is ook het electrische veld op grooten afstand hetzelfde dat door gelijke en tegengestelde ladingen, in twee punten opeengehoopt, kan worden teweeggebracht.

§ 14. Een ander voorbeeld ontleen ik aan proeven die in den

laatsten tijd door WHITEHEAD [1]) genomen zijn. Deze natuurkundige heeft op de proef willen stellen of inderdaad, zooals velen aannemen, en zooals ook de electronentheorie verlangt, een ponderabel dielectricum, waarin eene veranderlijke dielectrische verplaatsing en dus een verplaatsingsstroom bestaat, van een magnetisch veld waarin het geplaatst is eene dergelijke electromagnetische kracht ondervindt als een lichaam waarin een geleidingsstroom bestaat. Hij werkte met een condensator, samengesteld uit twee coaxiale cilindervormige geleiders, waarvan de as PQ verticaal stond; in de met lucht gevulde tusschenruimte der geleiders bevonden zich diametraal tegenover elkander twee gelijke stukken van een of ander dielectricum, opgehangen aan de uiteinden eener wringbalans, waarvan de draad met de as PQ samenviel. Terwijl nu in den condensator een wisselend electrisch veld werd voortgebracht, bestond ook in dezelfde ruimte een magnetisch veld, teweeggebracht door wisselstroomen in een draadklos die den condensator omringde en waarvan de cirkelvormige windingen hunne middelpunten op PQ hadden; de middelste magnetische krachtlijn liep langs PQ en het magnetisch veld was symmetrisch rondom deze lijn. Daar het electrisch en het magnetisch veld met behulp van dezelfde wisselstroommachine werden verkregen, was van beide de periode dezelfde; bovendien werd er voor gezorgd dat de velden een kwart trillingstijd in phase verschilden, d. w. z. dat de magnetische kracht hare grootste waarden had op dezelfde oogenblikken waarop de electrische kracht het snelst veranderde en dus de verplaatsingsstroom in het dielectricum de grootste intensiteit had. Onder deze omstandigheden verwachtte WHITEHEAD een merkbaar koppel op het dielectricum, maar hij kon met zekerheid geene standverandering van de wringbalans waarnemen, die aan zoodanig koppel kon worden toegeschreven.

Het verdient nu in de eerste plaats opmerking dat in de formule die WHITEHEAD voor de verwachte werking opstelt, in den teller het specifiek induceerend vermogen K van het dielectricum voorkomt. Dit sluit in zich dat ook op den aether een koppel zou werken. Wanneer men aanneemt, zooals ik het gedaan heb, dat op den aether nooit eene kracht werkt, kan de ponderomotorische kracht op een ponderabel dielectricum alleen het gevolg daarvan zijn dat zulk een lichaam *andere* eigenschappen heeft als de aether; in de formule voor een dergelijke kracht kan dan nooit K, maar wel $K-1$ in den teller voorkomen.

In de tweede plaats kan eene werking worden aangewezen, die

[1]) WHITEHEAD, Ueber die magnetische Wirkung elektrischer Verschiebung, Physikalische Zeitschr., 4, p. 229, 1903.

WHITEHEAD over het hoofd heeft gezien en waardoor de werking die hij zocht voor een groot deel gecompenseerd wordt. Wij zullen aantoonen dat de compensatie volkomen is, wanneer men aanneemt dat de eigenschappen van het dielectricum slechts weinig van die van den aether verschillen, en wanneer men grootheden die in dit opzicht van de tweede orde zijn, dus grootheden van de orde $(K-1)^2$ verwaarloost.

Dit brengt mede dat, wanneer de wringbalans een zeker aantal dielectrische lichamen draagt, die zich alle tusschen de condensatorplaten bevinden, het koppel op elk daarvan evengroot gerekend mag worden als wanneer het alleen aanwezig was. Nu kunnen de lichamen waarmede WHITEHEAD werkte als deelen van een omwentelingsring beschouwd worden, waarvan de as met PQ samen valt. Daar men wel mag aannemen dat de werking waarnaar hij zocht niet afhankelijk is van den toevalligen stand ten opzichte van de geleiddraden en dus bij draaiing van de wringbalans niet verandert, behoeven wij slechts te bewijzen dat de werking 0 zal zijn, wanneer men met een vollen ring eener dielectrische stof te doen heeft. Immers, denkt men zich dien ring door meridiaanvlakken in n gelijke deelen gesneden, dan zal het koppel op elk daarvan het n^{de} deel van het koppel op den geheelen ring zijn.

§ 15. Wij zullen ons voorstellen dat men de wisselende ladingen van den condensator voortbrengt door de bekleedselen door een draad W, waarin eene periodieke electromotorische kracht werkt, met elkander te verbinden. Verder dat de wisselstroomen in den draadklos worden veroorzaakt door electromotorische krachten met dezelfde periode in die windingen en dat de weerstand der windingen zoo gering is dat zij geene noemenswaardige electrische ladingen verkrijgen. Op de elementen van de windingen werken dan geene andere krachten dan electromagnetische die loodrecht op de elementen staan en dus geen draaiingsmoment om de as PQ kunnen opleveren. Daar nu verder volgens het in § 13 gezegde het resulteerende draaiingsmoment voor het geheele stelsel 0 is, moet een moment, gelijk en tegengesteld aan dat waardoor de wringbalans eene afwijking zou kunnen verkrijgen, op de condensatorplaten en den draad W werken. Wij hebben dus slechts aan te toonen dat de werking op dit laatste deel van het stelsel 0 is.

Ter bekorting zullen wij de electromotorische krachten in den verbindingsdraad I en die in de windingen van den klos II noemen, en de indices 1 en 2 bezigen om de door die krachten voortgebrachte toestanden te onderscheiden. Wij schrijven A_1 en A_2 voor de door

de beide oorzaken teweeggebrachte ladingen en electrische stroomen in de condensatorplaten en den verbindingsdraad, F_1 en F_2 voor het electromagnetische veld in de beide gevallen. In elk dezer velden bestaat zoowel eene electrische kracht (op rustende lading werkende) $\mathfrak{d}$, als eene magnetische kracht $\mathfrak{h}$; tengevolge van de eerste werkt het veld op de lading der platen en tengevolge der laatste op den stroom in de platen en in den draad W, het een zooals het door den eersten term, en het ander, zooals het door den tweeden term in de vergelijking (VII) wordt aangegeven. Duiden wij de werking die een veld F op de platen en den draad, als daarin een toestand A bestaat, uitoefent, door (F, A) aan, dan hebben wij klaarblijkelijk met de twee werkingen

$$(F_1, A_2) \text{ en } (F_2, A_1)$$

te doen.

De eerste hiervan is echter 0. Immers, ook wanneer de electrische ring aanwezig is, is het veranderlijke magnetische veld, dat door de krachten II wordt teweeggebracht, symmetrisch rondom de as, en bestaat dus de toestand A_2 in cirkelvormige electrische stroomen in de condensatorplaten, zonder electrische ladingen. Daar de electromagnetische krachten, die op de elementen der stroomdraden werken, telkens loodrecht op die elementen staan, kan geen enkel veld, en dan ook F_1 niet, door zijne werking op den toestand A_2 een koppel teweegbrengen. [1])

§ 16. Er blijft dus alleen de werking (F_2, A_1) over. Nu hebben wij bij den toestand A_1 met ladingen op de platen van den condensator te doen (waarvan de grootte door de aanwezigheid van den dielectrischen ring gewijzigd is); zij veranderen voortdurend ten gevolge van wisselende stroomen in den draad W en in een deel der platen. Deze stroomen zijn, in zoover zij geleidingsstroomen zijn — en dus in convectie van electronen bestaan — klaarblijkelijk ongesloten. Het geheele systeem ervan kunnen wij in oneindig dunne stroomdraden verdeelen, zoodat deze alle in den draad W bijeen loopen, maar zich in de beide condensatorplaten verwijden en elk in een oppervlakte-element van iedere plaat eindigen. Zij S een dier stroomdraden, G het eindpunt daarvan op de buitenste, H het eindpunt op de binnenste plaat, e de lading in G, $-e$ die in H,

$$i = \frac{de}{dt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

[1]) Bevindt zich, zooals bij de proeven van Whitehead, in elke condensatorplaat eene verticale spleet, dan ontstaan aan de randen daarvan gelijke tegengestelde ladingen. Wegens den kleinen onderlingen afstand dezer ladingen kunnen de krachten die zij van het veld F_1 ondervinden geacht worden, elkander op te heffen.

de stroomsterkte in dien draad in de richting van H naar G en beschouwen wij de werking (F_2, A_1) alleen voor zoover zij van dezen stroom i en de ladingen e en $-e$ in G en H afhangt.

Vooreerst ondervindt nu de stroomdraad S tengevolge van den stroom i eene electromagnetische kracht die met den loop der magnetische krachtlijnen in het veld F_2 samenhangt. Wij kunnen het koppel dat hieruit voortvloeit bepalen door op te merken dat de arbeid er van bij eene volle wenteling van S om de as PQ gegeven wordt door het product van $\frac{i}{c}$ met het aantal krachtlijnen dat dan door S doorsneden wordt, d.w.z. met het aantal krachtlijnen gaande door het oppervlak dat bij die wenteling door den stroomdraad S wordt doorloopen. Dit oppervlak heeft twee randlijnen, nl. de cirkels die de eindpunten G en H bij hunne wenteling beschrijven. Zij N het genoemde aantal krachtlijnen, positief gerekend als zij b.v. naar boven loopen, en onderstellen wij dat de wenteling plaats heeft in eene richting, passende bij de als positief gekozen richting der magnetische krachtlijnen, dan is de arbeid $-\frac{1}{c} iN$, dus het koppel

$$-\frac{1}{2\pi c} iN, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (24)$$

waarbij het positief genoemd wordt, als het de richting heeft die bij de positieve richting voor het magnetische veld past.

Had men nu op niets anders te letten, dan zou men inderdaad tot eene dergelijke werking komen als WHITEHEAD verwachtte. Men moet echter bedenken dat geen veranderlijk magnetisch veld bestaan kan zonder *electrische* krachten, en dat men dus ook in het veld F_2 dergelijke krachten heeft. Richting en grootte dezer kracht — genomen voor rustende lading — worden door den vector $\mathfrak{d}$ gegeven; de krachtlijnen zijn cirkels om PQ als as.

Wij moeten nu bij (24) het koppel voegen, voortvloeiende uit de werking der electrische kracht op de ladingen e en $-e$ in G en H.

Ook van dit koppel leiden wij de grootte af uit de beschouwing van den arbeid bij eene volle wenteling.

De kracht op de lading e is $e\mathfrak{d}$, de arbeid daarvan bij eene wenteling is dus het product van e met de lijnintegraal van $\mathfrak{d}$ langs den cirkel door G beschreven, waarbij wij dien cirkel doorloopen in de boven aangegeven richting der wenteling. Evenzoo is de arbeid der kracht die op de lading $-e$ in H werkt, het produkt van $-e$ met de lijnintegraal van $\mathfrak{d}$ langs den cirkel dien H doorloopt, dus gelijk aan het product van $+e$ met de lijnintegraal langs dien cirkel, wanneer hij in tegengestelde richting doorloopen wordt.

H. KAMERLINGH ONNES en H. H. F. HYNDMAN, „Isothermen van tweeatomige gassen en hunne binaire mengsels. V. Nauwkeurige volumenometer en mengtoestel."

PLAAT I.

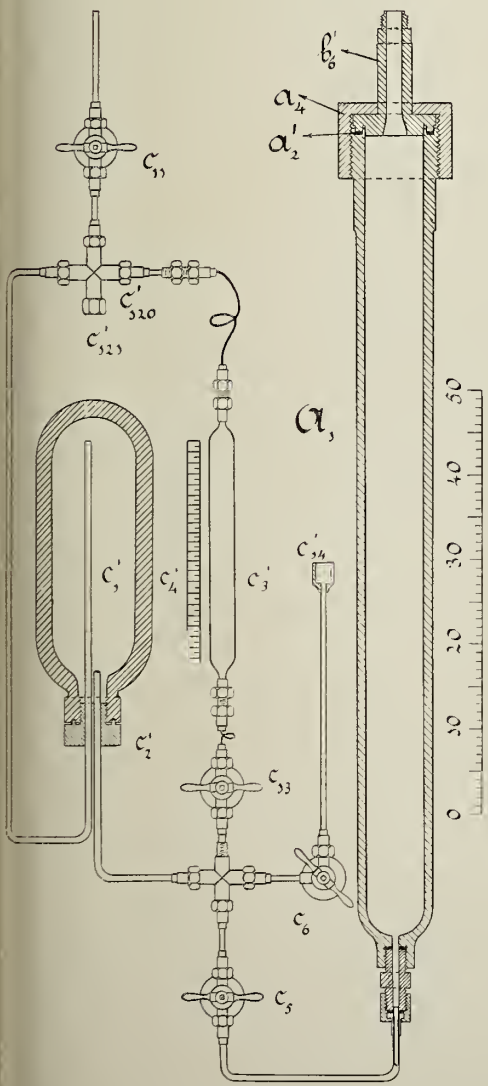


Fig. 1.

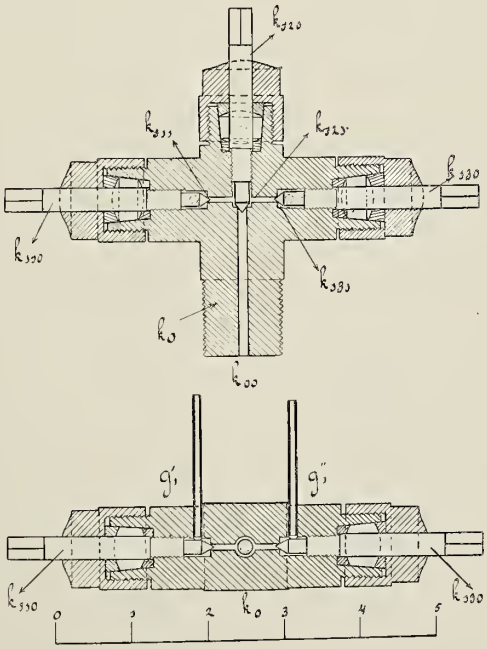


Fig. 2.

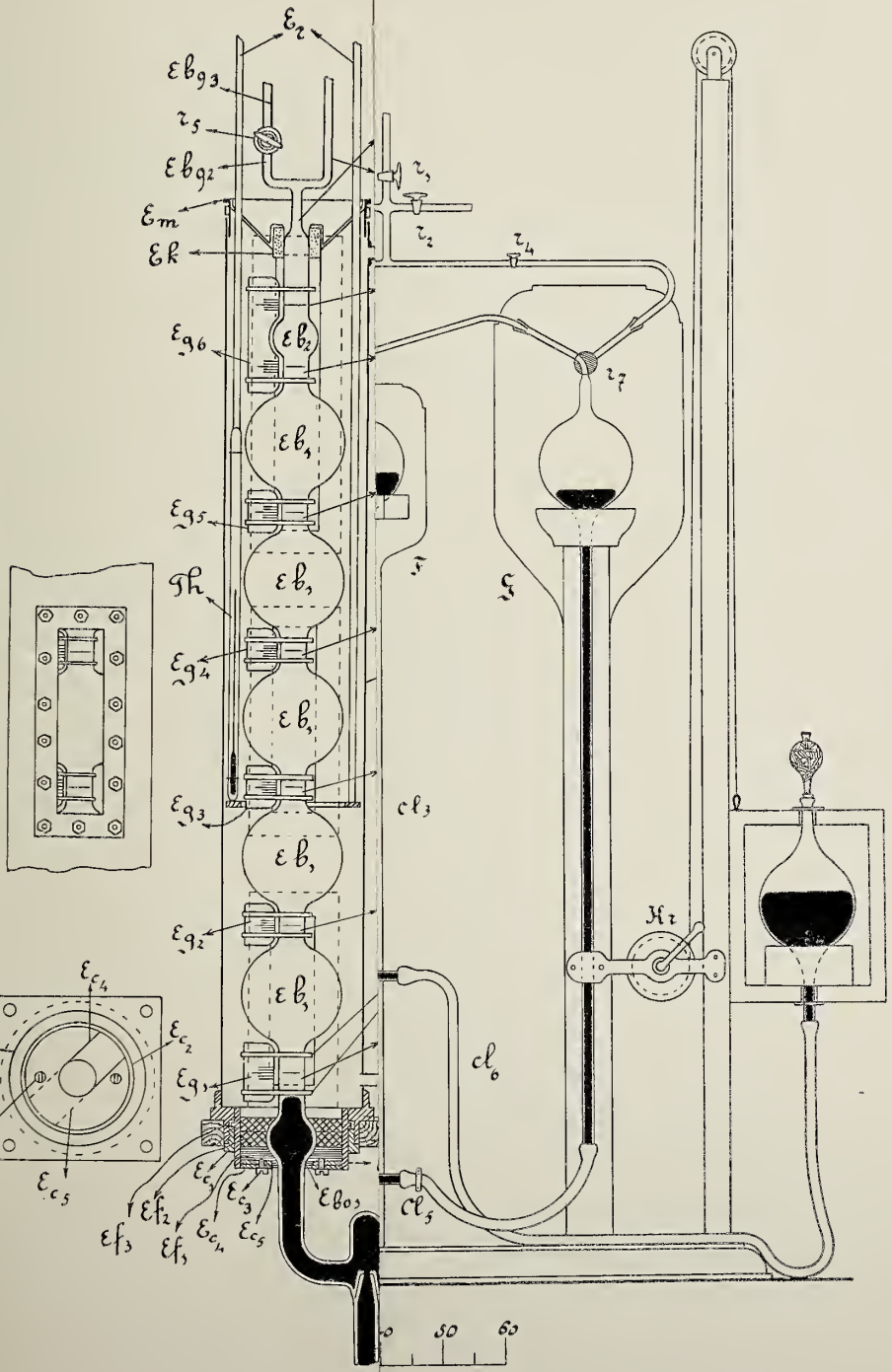


Fig. 2.

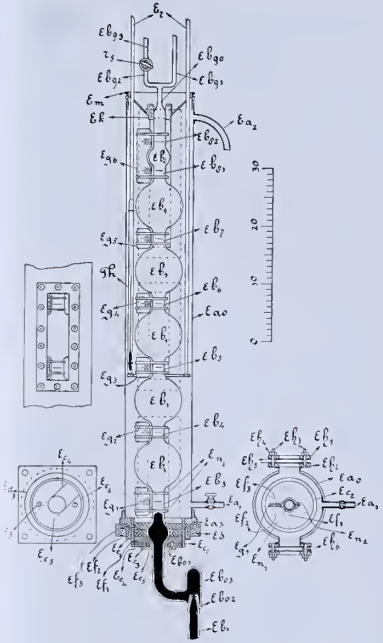


Fig. 1.

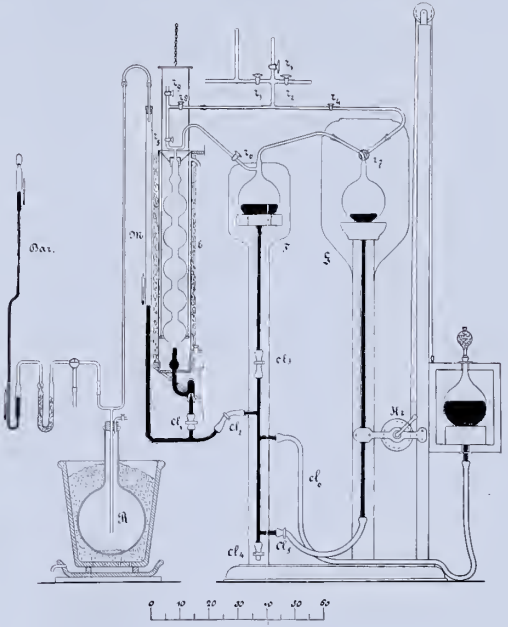


Fig. 2.

Gaat men nu echter langs den cirkel G in de richting der straks genoemde wenteling en langs den cirkel H in tegengestelde richting, dan heeft men klaarblijkelijk den geheelen rand van het door den stoomdraad S beschreven oppervlak doorloopen in eene richting die past bij de positieve richting der magnetische kracht. Derhalve is de som der beide integralen waarmede men e moet vermenigvuldigen om den gezochten arbeid te verkrijgen,

$$-\frac{e}{c}\frac{dN}{dt}$$

en wordt het koppel dat men bij (24) moet voegen

$$-\frac{1}{2\pi c}e\frac{dN}{dt}$$

Voor het totale koppel vindt men dus, als men (23) in aanmerking neemt

$$-\frac{1}{2\pi c}\left(iN+e\frac{dN}{dt}\right)=-\frac{1}{2\pi c}\frac{d(eN)}{dt};$$

daar men hier met een differentiaalquotient eener periodieke grootheid naar den tijd te doen heeft, is de gemiddelde waarde 0, zooals bewezen moest worden.

Natuurkunde. — De Heer Kamerlingh Onnes biedt aan Mededeeling n°. 84 uit het Natuurkundig Laboratorium te Leiden H. Kamerlingh Onnes en H. H. F. Hyndman: *„Isothermen van tweeatomige gassen en hun binaire mengsels. V. Nauwkeurige volumenometer en mengtoestel."*

§ 19. *Persbus van groote afmetingen.* In § 6 van Med. n°. 69 Mrt. '01 hebben wij er op gewezen, dat dichtheidsbepalingen met de toestellen van §§ 3 en 4 de gewenschte nauwkeurigheid slechts dan geven, wanneer het piëzometer-reservoir, waarin de geheele in den piëzometer aanwezige hoeveelheid gas wordt samengeperst, minstens 5 cM.^{3} inhoud heeft. Daar nu bij de genoemde toestellen in den piëzometer hoogstens 600 cM.^{3} normaal gemeten gas geborgen kan worden, reiken zij niet verder dan tot eene dichtheid, die 120 maal de normale is.

Op Pl. I is een persbus met toebehooren afgebeeld, die bijna 3 liter inhoud heeft en het dus mogelijk maakt de metingen bij denzelfden graad van nauwkeurigheid tot veel grootere dichtheden (500 maal de normale) uit te strekken. De teekening is, naar onze gewoonte, wat de verbindingen betreft, schematisch, wat de enkele toestellen betreft, op schaal geteekend; zij kan worden toegelicht met Pl. I van Med, no. 69 Mrt, '01; voor zoover deelen dezelfde zijn

als die welke daar afgebeeld worden, zijn zij door dezelfde letters, voor zoover zij gewijzigd zijn door dezelfde letters met accenten, en voorzoover zij nieuw zijn, door nieuwe letters aangeduid. Een verdere beschrijving is na deze verwijzing dan ook overbodig. Alleen zij opgemerkt dat de sluiting bij a_4 gewijzigd is, dat bij c_{120} is aangebracht een dop, door het openen waarvan men den druk kan doen dalen, en dat bij c_{15} een kraan is ingevoegd, om het peilglas af te sluiten, wanneer dit herstelling behoeft.

De persbus A'_1 wordt in de eerste plaats gebruikt voor piëzometers van de in § 2 beschreven soort, thans echter van veel grootere afmetingen; de inrichting van deze grootere toestellen geschiedt geheel volgens §§ 3 en 4, en om haar te overzien heeft men in Pl. I van n°. 69 slechts de nu gegeven Pl. I in te lasschen.

In de tweede plaats dient deze persbus voor het opnemen van voorraadglazen aan wier steel, b_4—b_5 verg. Pl. II fig. 2 Med. n°. 69, bij de aan b_5 gehechte moer niet één enkele stalen capillair aangeschroefd wordt, maar door middel van het op Pl. I fig. 2 afgebeelde stalen driewegkraantje twee stalen capillairen g_1' en g_1'' verbonden worden.

Is zulk een voorraadglas in de persbus met kwik opgesloten en een der capillairen bijv. g_1' met een piëzometer-hoogdrukreservoir, de andere g_1'' met een volumenometer verbonden, zoo kan men door het kraantje bij geopende k_{130} en k_{120} en bij afgesloten k_{110} er een gemeten gasvolume uit den volumenometer in overbrengen, en dat na k_{130} afgesloten en k_{110} geopend te hebben in het piëzometer-reservoir samendrukken, terwijl de druk als in § 4 bepaald wordt. Het voorraadglas met steel en piëzometer-reservoir samen vormt bij deze bewerking een piëzometer van veranderlijk volume (standvastige hoeveelheid), en het verschil met de vroeger beschreven methode bestaat slechts hierin, dat het normaalvolume nu niet in den piëzometer maar in den volumenometer gemeten wordt. De inhoud van het voorraadglas van dezen piëzometer behoeft dus niet nauwkeurig bekend te zijn en het ter bepaling van het normaalvolume ingevoerde u-buisje (g_1 Med. n°. 50 Pl. I fig. 4 Juni '99 en b_2 Med. n°. 69 Pl. II Maart '01) kan gemist worden. Voor de nauwkeurigheid der verkregen uitkomsten is nu echter die van den volumenometer (over welke de beschrijving in § 20 laat oordeelen) van groot belang. De holten k_{111}, k_{131}, k_{121} van het kleine driewegkraantje moeten verder nauwkeurig gecalibreerd kunnen worden. Daarvoor is zorg gedragen evenals voor eene goede sluiting der kraanspillen op hun zetels; die sluiting is bij 100 atm. nog volmaakt.

Ofschoon wij ons thans wenschen te houden aan de bespreking

van de methode van den piëzometer met veranderlijk volume (standvastige hoeveelheid) hebben wij toch eene tweede meting met den volumenometer onder de noodzakelijke bewerkingen van deze methode op te nemen, bij welke men handelt als bij de methode van den piëzometer met constant volume (waaraan wij zooals in § 1 is opgemerkt den thans beschreven perstoestel als hulpmiddel hebben toegevoegd). Zij bestaat hierin, dat men bij bekenden druk k_{110} afslnit, het in het piëzometerreservoir samengeperste gas door de capillairen g_1'' en g_1' in den volumenometer laat ontspannen en het aldaar weder meet. Deze tweede meting in den volumenometer (met hare van zelf sprekende correcties) vervangt de na de metingen onder hoogeren druk verrichte bepaling van het normaalvolume in den vroeger beschreven piëzometer van veranderlijk volume (standvastige hoeveelheid) op dezelfde wijze als de eerste de voor de hoogdrukmetingen verrichte.

§ 20. *Nauwkeurige volumenometer.* De in § 19 bedoele volumenometer Pl. II. fig. 1 was, met het oog op het onderzoek der afwijkingen van de wet van Boyle bij gewone drukkingen en het verkrijgen bij isothermenbepalingen loopende tot een druk van 60 atm. van dezelfde nauwkeurigheid in de piëzometrische meting, als de in Med. n° 50 Juni '99 beschreven standaardgas manometers geven, ingericht op het bereiken van eene nauwkeurigheid van $\frac{1}{10000}$ in de waarde van pv. Het meest nabij komt daaraan, naar wij meenen, die van Leduc, de toestellen van dergelijken vorm, welke door Witkowski gebruikt werden, schijnen niet voor een groote nauwkeurigheid ingericht.

Het maatglas E_b (Pl. II fig. 1 en uitvoeriger fig. 2.) waarin het gas boven langs $E_{b_{01}}$ opgedreven kwik wordt afgesloten, bestaat in hoofdzaak uit 5 bollen E_{b_1} elk van 250 cM³ en een kleineren bol E_{b_2} van 25 cM³ inhoud, afwisselende met zuiver cylindrische deelen buis E_{b_3}. . . . E_{b_8}, die elk van een deelstreep zijn voorzien. In de onmiddellijke nabijheid van een dezer merken stelt men bij de metingen den kwik meniscus in.

Beneden aan het maatglas is op de wijze van Med. n°. 27 eene inrichting aangebracht om gasbellen, die soms uit de, met de klemkraan Cl_1 (Pl. II fig. 2) voorziene, caoutchoucbuis mochten opstijgen, op te vangen. Van boven eindigt het maatglas in een nauwe buis $E_{b_{90}}$, die zich vertakt in twee wegen $E_{b_{91}}$ en $E_{b_{92}}$, waarvan de eene onmiddellijk bij den toestel met de glazen kraan r_5 gesloten is, de andere, door een glazen of stalen capillair voortgezet, eveneens naar een kraan voert. Zoo is bijv. op Pl. II fig. 2 de volumenometer

door een daaraan na de opstelling in E_a vastgesmolten capillair bij r_6 met een mengvat verbonden. Bij $E_{b_{93}}$ (Pl. II fig. 1) kan door r_9 (Pl. II fig. 2) bijv. de capillair g_1'' van het in § 19 genoemde drieweg-kraantje worden aangesloten. De kleinere bol E_{b_2} evenals de grootere met kwik gecalibreerde, dient om den inhoud der ruimten boven $E_{b_{82}}$ volumenometrisch te bepalen.

Om de temperatuur van het gas standvastig te houden is het maatglas bevestigd in den bodem van een koperen kast E_{a_0} waardoor water van standvastige temperatuur uit den in Meded. n°. 70 III Mei '01 beschreven thermostaat stroomt (zie E_{a_2} op Pl. II. fig. 1). De gelijkmatigheid wordt nog verhoogd door het op en neer bewegen van den roerder, waaraan de thermometer Th is bevestigd.

De aan de kast E_{a_1} gesoldeerde ring met grondplaat E_{a_3} is zoo wijd dat het maatglas er door geschoven kan worden. Het bodemstuk E_c van de kast is aan het maatglas bevestigd en zoo ingericht, dat het er gemakkelijk waterdicht om aangebracht kan worden en dat het gewicht van het kwik, ook wanneer de buis geheel gevuld is, zonder gevaar door het glas — natuurlijk alleen bij verticalen stand — kan worden gedragen. Dit bodemstuk wordt met de smalle flensring en eene pakkingring tegen de bodemholte van E_{a_3} aangesloten door de moer E_{c_1}. Wij kunnen onder verwijzing naar Pl. II fig. 1 volstaan met aan die figuur de volgende letterverklaring toe te voegen. E_{c_2} ring met pakkingrand, wijd genoeg om over het maatglas te kunnen worden geschoven E_{c_4} en E_{c_5} ronde met schroefdraad voorziene koperen platen met uitsnijdingen (zie links) iets grooter dan de diameter van de buis E_{b_0}, zoodat zij van ter zijde op de buis geschoven en met de schroefjes E_{c_3} op elkaar geschroefd een bodemplaat vormen, die in de rand E_{c_2} geschroefd wordt; E_{f_1} en E_{f_2} helften van een ronde plaat vulcaniet, die, in den ring E_{c_2} met bodem E_{c_4} gelegd, een nauw tegen het maatglas sluitende en de verdikking $E_{b_{91}}$ dragende bodembedekking vormen. E_{f_2} en E_{f_3} in tweeën gesneden caoutchoucplaten, die met caoutchoucoplossing bestreken, in den rand E_{c_2} geperst, de afsluiting waterdicht maken.

Is het bodemstuk zuiver loodrecht op de as van het maatglas aan het laatste bevestigd, en tegen den bodemrand van E_a vastgeschroefd, zoo wordt de in tweeën gesneden kegelvormige mantel met cylindrischen rand E_m in den afgedraaiden bovenrand van E_a geschoven en het maatglas met de kurk E_k gesteund. Het behoort reeds voor het aanbrengen daarvan goed in E_a gecentreerd te zijn. Er wordt verder voor gezorgd, dat de watermantel E_a, gedragen door de grondplaat en gesteund aan het boveneinde, zoo goed mogelijk verticaal staat.

Voor de aflezing en verlichting dienen vensters in de wanden van

E_a bestaande uit strooken spiegelglas E_{h_6} ieder opgesloten tusschen twee stevige bronzen lijsten E_{h_1} en E_{h_2} van welke de een aan de wand van E_a gesoldeerd is. Met de moertjes E_{h_3} wordt het spiegelglas gelijkmatig op de caoutchoucstrook E_{h_5} gedrukt. Volkomen waterdichte sluiting, op deze wijze verkregen, was hier bepaald noodig, daar anders het vilt, waarin E_a ingepakt wordt, vochtig zou worden en de beoogde bescherming tegen warmteuitwisseling niet zou geven.

De na het verticaal stellen van E_a overblijvende geringe afwijking van de spiegelstrooken uit de verticaal wordt met een aanslag-waterpas gemeten, ten einde de niet te verwaarloozen correctie van de afwijking van de lichtstralen bij de kathetometeraflezing te kunnen aanbrengen.

Om het volume van een afgesloten hoeveelheid gas te bepalen wordt met den kathetometer behalve op den meniscus niet op de op het maatglas zelf aangebrachte merken ingesteld, maar op fijne deelstrepen, geëtst op met beugeltjes E_{g_0} en schroefjes E_{g_1} aan de cylindrische deelen van het maatglas stevig vast geklemde glazen schermpjes $E_{g_1} \ldots . E_{g_7}$. Bij onveranderde lengte van den kathetometerkijker kan men dus zoowel deze deelstrepen als den meniscus scherp zien.

Het calibreeren geschiedt door het maatglas, waaraan tijdelijk bij E_{b_0} een klein glazen kraantje met een nauw en in een fijne punt uitloopend afvloeibuisje aangesmolten is (verg. Med. N°. 70. IV. Mei '01), als voor eene volume meting op te stellen in E_a, en in 't bijzonder ook op standvastige temperatuur te houden, het in het luchtledig geheel met kwik te vullen en de uit het zooeven genoemde kraantje achtereenvolgens afgetapte hoeveelheden te wegen. Ook bij de calibratie stelt men met den kathetometer in op de strepen op de glazen schermpjes. Opdat echter de uitkomsten van eene calibratie hunne waarden niet verliezen, wanneer bij een of ander ingrijpende bewerking de glazen schermpjes van de buis worden afgenomen, wordt de onderlinge stand van de merkteekens op het maatglas en de bijbehoorende verdeelingen op de glazen schermpjes door afzonderlijke meting met den kathetometer bepaald. Eene bewerking als zooeven bedoeld zou bijv. het schoonmaken (en drogen) volgens Med. no. 27 zijn. Gewoonlijk kan men echter volstaan met het uitspoelen van den toestel door opzuigen van verschillende vloeistoffen en het drogen door herhaald luchtledig pompen (langs r_6 en v_1 op Pl. II. fig. 2) en inlaten van droge lucht.

Het maatglas kan van de manometerbuis en van de op en neer te bewegen peer met kwik, zie Pl. II, fig. 2, worden afgesloten door de klemkraan Cl_1. Voor al de af te sluiten en bewegelijke, met

kwik gevulde verbindingen op Pl. II fig. 2, worden zorgvuldig gereinigde, niet gevulcaniseerde caoutchoucbuizen (stevig met band omwoeld omdat in het maatglas op 1.5 atm. overdruk gerekend wordt) gebruikt. De kwikmeniscus (Verg. Med. N°. 67, Dec. '00 voor wat hierop betrekking heeft) blijft dan ook gedurende geheele reeksen van waarnemingen onberispelijk, wanneer men alleen volkomen droog gas in den volumenometer toelaat (ondersteld wordt, dat dit gas het vet der kranen en slijpstukken op zijn weg naar den volumenometer niet aantast). De kleine veranderingen in den stand van het kwik noodig voor het nauwkeurig instellen op een gewenscht volume verkrijgt men door bij geschikten stand van de peer de klemkraan Cl_3 (Pl. II fig. 2) eenige oogenblikken een weinig te openen. Wanneer eene meting verricht wordt is deze kraan altijd afgesloten.

De druk waaronder het afgesloten gas staat wordt bij geopende klemkraan Cl_1 aangewezen door den stand van het kwik in de communiceerende manometerbuis en den daaraan op de wijze van Med. N°. 60 Juni 1900 met inschakeling van een op standvastigen druk gehouden reservoir verbonden barometer. Voor het bepalen van de temperatuur der kwikkolommen buiten den volumenometer worden dezelfde voorzorgen genomen als in Med. N°. 60. Opgemerkt zij nog, dat de manometerbuis en de barometer zoo geplaatst worden, dat zij bij onveranderde lengte van den kathetometerkijker kunnen worden afgelezen, terwijl deze in de loodlijn op de vensters van E_a is geplaatst. De meniscus in barometer en manometer worden als in Med. No. 60 afgelezen, die in den volumenometer door achter het verlichtingsvenster een spleet van 2 mm. breedte met een gloeilampje er achter terzelfder hoogte als de af te lezen meniscus te brengen.

Om de gewenschte nauwkeurigheid te verkrijgen moet men de instelling bij eene meting zoo mogelijk zoo kiezen, dat de druk niet beneden 0,5 atm. daalt.

Om het theoretisch normaalvolume te bepalen moet men dus in 't algemeen de afwijking van de wet van Boyle in rekening brengen, hetgeen geschieden kan door bij dezelfde temperatuur achtereenvolgens op twee deelstrepen in te stellen. Is een derde instelling mogelijk zoo kan deze tot contrôle worden gebruikt. Immers wanneer, zooals in 't algemeen het geval is, de derde viriaalcoëfficient C, (zie Meded. N°. 71 Juni '01 en no 74 [1]) bij het te meten gas niet in aanmerking komt,

---

[1]) Livre jubilaire dédié à J. Bosscha; Archives Néerlandaises, Ser. II. T. VI. p. 874—888. 1901.

of met voldoende nauwkeurigheid uit de in de genoemde Mededeelingen verstrekte gegevens kon worden afgeleid, zullen uit de drie instellingen overeenstemmende waarden van den tweeden viriaal coëfficient B gevonden moeten worden.

§ 21. *Mengtoestel.* Op Pl. II fig. 2 ziet men den in § 20 beschreven volumenometer met andere toestellen verbonden tot eene inrichting om mengsels van nauwkeurig bekend gehalte te maken en op hunne samendrukbaarheid te onderzoeken.

De teekening vereischt weinig toelichting. Het mengvat F en het voorraadvat G hebben elk circa 2 liter inhoud. G is met een driewegkraan voorzien en komt voornamelijk bij het achtereenvolgens maken van verschillende mengsels met een gering gehalte aan een zelfde gas te pas. De verbindingsbuizen tusschen r_5, r_8, r_9 en van E_6 naar r_6 zijn zeer nauw opdat de onzekerheid van hun temperatuur geen invloed op de nauwkeurigheid der metingen zal hebben, de andere verbindingsbuizen zijn betrekkelijk wijd om het stroomen van het gas naar de luchtpomp, als het zeer verdund is, niet onnoodig te belemmeren.

Wil men een mengsel van bepaald gehalte maken, zoo pompt men eerst bij gesloten en reeds onder een weinig kwik staande Cl_1, Cl_2, Cl_3, Cl_4 den geheelen toestel luchtledig door r_1 en vult dan bij gesloten r_8 en geopende r_4 en bij r_7 in dien stand, welke G door r_2 met den aan r_4 aangesloten ontwikkelingstoestel in verbinding brengt, dit voorraadvat na herhaald omspoelen, met een der beide gassen.

Dan wordt r_2 gesloten, r_7 zoo gesteld, dat het gas in G afgesloten is, en F door r_4 met de pomp in verbinding gebracht wordt, tevens wordt r_8, r_5 en r_6 geopend en E en F met de verbindingen opnieuw ledig gepompt. Door bij genoegzaam hoogen stand van de peer met kwik, Cl_2 zoo wijd mogelijk en Cl_1 (opdat de lucht uit M niet toeschiet) maar zeer weinig te openen, wordt daarop kwik toegelaten in E, hetwelk allereerst E_{b03} zonder dat er een luchtbel overblijft, vult en zich verder in E_b op het gewenschte merk instelt, waarna Cl_1 mede gesloten wordt. Nu spoelt men door afwisselend vullen van de kleine ruimte tusschen de kranen r_5, r_2, r_3, r_1 uit G door r_4 bij geschikten stand van r_7, verdeeling van deze hoeveelheid bij gesloten r_4 en r_6 en geopende r_5 over de reeds ingenomen ruimte en E_b, en opnieuw luchtledig pompen van deze ruimten, den toestel met het in G geborgen gas uit, waarna de ruimte in E_b tot den berekenden druk uit G wordt gevuld. Bij gesloten r_5 en r_6 worden vervolgens druk, temperatuur en volume van het gas in E_b tot r_5 en r_6 nauwkeurig bepaald, waarna het bij geopend r_6 tot op eene kleine hoeveelheid na,

die in $E_{b_{90}}$ en $E_{b_{92}}$ tot r_5 en r_6 overblijft, wordt overgebracht naar F. De overgebleven hoeveelheid wordt gemeten en daarop E_b met de verbindingsbuizen bij gesloten Cl_1 en afgesloten G en F luchtledig gepompt. De toestel is dan gereed om met het tweede gas, dat bij r_2 wordt aangevoerd, op dergelijke wijze als met het eerste gas te worden omgespoeld en tot de berekende hoeveelheid te worden gevuld.

Is de druk, het volume en de temperatuur van de thans afgesloten hoeveelheid gemeten, zoo wordt r_6 geopend, het tweede gas uit E_b zooveel mogelijk naar F overgevoerd en daar eenigen tijd aan zichzelf overgelaten om zich met het reeds in F aanwezige gas te mengen. Door herhaald overvoeren van F naar E en omgekeerd wordt eindelijk volledige menging van de geheele hoeveelheid verkregen. Men bewaart deze dan in F en neemt daaruit in E_b zooveel als wenschelijk is voor het onderzoeken van de samendrukbaarheid.

Voor de Boekerij worden aangeboden *a.* door den Heer Bakhuis Roozeboom de dissertatie van den Heer A. C. de Kock: „Over vorming en omzetting van vloeiende mengkristallen"; *b.* door den Heer Pekelharing namens den Heer Ernst Cohen: „Physical Chemistry, authorized translation by M. H. Fischer, New-York 1903"; *c.* door den Heer Hubrecht: „Emil Selenka, Ein Lebensbild."

Op voorstel van den Voorzitter wordt besloten met het oog op de vereenigde vergadering de April-vergadering dit jaar te houden op Vrijdag 24 April.

Na resumtie van het behandelde sluit de Voorzitter de Vergadering.

KONINKLIJKE AKADEMIE VAN WETENSCHAPPEN TE AMSTERDAM.

VERSLAG VAN DE GEWONE VERGADERING DER WIS- EN NATUURKUNDIGE AFDEELING

van Vrijdag 24 April 1903.

Voorzitter: de Heer H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN.
Secretaris: de Heer J. D. VAN DER WAALS.

INHOUD.

Ingekomen stukken, p. 755.
J. H. BONNEMA: „Een paar nieuwe midden-cambrische zwerfblokken uit het Nederlandsche diluvium". (Aangeboden door den Heer MOLL), p. 756.
JAN DE VRIES: „Over stralencomplexen, welke met een rationale ruimtekromme samenhangen", p. 762.
W. H. JULIUS: „Over maxima en minima van lichtsterkte, die binnen de verbreedingen van spectraallijnen somtijds zichtbaar zijn", p. 767.
J. W. COMMELIN en ERNST COHEN: „De electromotorische kracht der DANIELL-cellen". (Aangeboden door den Heer JULIUS), p. 771.
J. W. DITO: „De inwerking van phosphorus op hydrazine". (Aangeboden door den Heer LOBRY DE BRUYN), p. 779.
J. C. KLUYVER: „Eene analytische uitdrukking voor den grootsten gemeenen deeler van twee geheele getallen", p. 782.
H. A. LORENTZ: „Het emissie- en het absorptievermogen der metalen, in het geval van groote golflengten", p. 787.
G. VAN ITERSON: „De aantasting van cellulose door aerobe mikro-organismen". (Aangeboden door den Heer BEIJERINCK), p. 807. (Met één plaat).
Aanbieding van Boekgeschenken, p. 826.

Het Proces-Verbaal der vorige vergadering wordt gelezen en goedgekeurd.

De Heer HAMBURGER heeft bericht gezonden dat hij verhinderd is de vergadering bij te wonen.

Ingekomen zijn:

1°. Missive van den Minister van Binnenlandsche Zaken, d.d. 14 April 1903 waarin bericht wordt, dat de benoemingen van de

Heeren H. G. van de Sande Bakhuyzen en D. J. Korteweg tot Voorzitter en Onder-Voorzitter der Afdeeling door H. M. de Koningin zijn bekrachtigd.

2°. Missive van de Société des Mathématiciens Tchèques te Praag het bericht bevattende van het overlijden van haar eerelid Dr. F. J. Studnicka op 21 Februari l. l. Dit bericht is met een brief van rouwbeklag beantwoord.

Aardkunde. — De Heer Moll biedt eene mededeeling aan van den Heer J. H. Bonnema te Leeuwarden: *„Een paar nieuwe midden-cambrische zwerfblokken uit het Nederlandsche diluvium"*.

I. Toen ik tot assistent aan het geologisch-mineralogisch Instituut te Groningen benoemd was, werd mij opgedragen om de versteeningen, die zich in de collectie Groninger sedimentaire zwerfblokken bevinden, te determineeren. Slaagt men hierin bij een fossiel, dan kan men meestal voor het zwerfblok, waarin het voorkomt, min of meer nauwkeurig den ouderdom bepalen van de laag, waarvan het vroeger een gedeelte uitmaakte en tevens nagaan, of een dergelijk gesteente nog als vaste rots bekend is. Ook kan dan onderzocht worden, of dergelijke zwerfblokken op andere plaatsen aangetroffen zijn.

Van vele stukken gelukte dit, maar bij een niet gering aantal was mij dit om verschillende redenen niet mogelijk. Tot deze laatsten behoorden o. a. een paar stukjes kalksteen, waarvan de grootste afmetingen ongeveer 4 c.M. zijn. Ze zijn afkomstig van één zwerfblok, dat gevonden werd bij het afgraven der wallen bij de voormalige Boteringe-poort te Groningen. Het eene stuk vertoont nog een gedeelte der oorspronkelijke oppervlakte, dat duidelijke gletscherkrassen bezit.

Uit de bewaard gebleven stukken kan men nog opmaken, dat dit zwerfblok bestond uit groen-grijze, vrij vaste, mergelige kalksteen, waarin met de loupe vele kleine grijze korreltjes en hier en daar kleine donkergroene glinsterende glauconiet-korreltjes onderscheiden kunnen worden. Een enkel pyrietkristalletje heb ik opgemerkt. Aan de oppervlakte was het door verweering over eene diepte van 1 c.M. min of meer geel geworden.

Tevens is aan het bewaard gebleven gedeelte te zien, dat door dit zwerfblok een laag liep, welke rijk aan trilobietenresten was. Meerendeels zijn hiervan de dwarse doorsneden te zien. In het eene stuk zijn echter eenige resten geheel of gedeeltelijk blootgelegd. Een middenschild is hiervan het belangrijkste.

Dit middenschild, waarover verschillende scheuren loopen en dat derhalve wel niet geheel en al de oorspronkelijke gedaante zal bezitten, is overlangs vrij sterk gewelfd en heeft een lengte van 12 m.M., terwijl de breedte ongeveer 14 m.M. bedraagt. Deze laatste is overal bijna even groot, daar de lijnen, die de begin- en eindpunten der gezichtsnaden verbinden, ongeveer evenwijdig loopen met de lengte-as. De voorrand is gelijkmatig gebogen. De occipitaalgroeve is ondiep, hetgeen vooral het geval is op de glabella. De lengte van de vrij breede glabella is ongeveer $^3/_4$ van die van het middenschild. Zij is tongvormig van gedaante en door ondiepe dorsaalgroeven begrensd. Deze laatsten loopen eerst bijna evenwijdig en buigen vervolgens naar het midden, om zich aldaar te vereenigen. Zijgroeven zijn op de glabella niet te onderscheiden. Het gedeelte van het middenschild, dat voor de glabella gelegen is, loopt vrij snel naar beneden. Langzamer geschiedt dit door de gedeelten, die er naast liggen.

Wat de sculptuur betreft, aan den voorrand van het middenschild loopen fijne strepen en wel evenwijdig daarmee. Verder bezit de schaal overal fijne ingestoken punten, welke dicht bij elkaar geplaatst zijn.

De kleur van de schaal is gedeeltelijk zwart, gedeeltelijk geel-grijs (roomkleurig).

Ondanks herhaalde pogingen was het mij vroeger niet mogen gelukken te vinden van welke trilobietensoort dit middenschild afkomstig is. Dezen zomer echter slaagde ik hierin. Op mijne reis naar Oeland trof toevallig, dat er bij het ziekenhuis te Borgholm een put gegraven werd, waarbij men tot in de laag met Paradoxides Oelandicus Sjögren doorgedrongen was. Het gesteente, dat men uit den put gehaald had, was nog aanwezig. Dit bestond uit groenachtige mergelleien, welke reeds geheel uiteengevallen waren en vrij groote kalkconcreties. Dit komt derhalve niet overeen met de meening van Linnarsson [1]), dat te Borgholm deze laag alleen uit mergelleien zou bestaan en van welke opinie later door Roemer [2]) en Remelé [3]) gebruik gemaakt werd.

In bovengenoemde kalkconcreties vond ik behalve eenige resten van Paradoxides Oelandicus Sjögren en een paar bijna geheele exemplaren van Ellipsocephalus polytomus Linnarsson, tallooze middenschilden van deze laatste trilobietensoort.

Hier werd de meening van Linnarsson [4]) bevestigd, dat het ont-

[1]) Linnarsson. Om Faunan i lagren med Paradoxides Oelandicus. Geol. Föreningens i Stockholm Förhandlingar. Bd. 3. pag. 354.

[2]) Roemer. Lethaea erratica. pag. 37.

[3]) Remelé. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellschaft. Bd. 33. 1881, pag. 183, 701.

[4]) Linnarsson. Loc. cit. pag. 364.

breken van de streping op den voorrand der middenschilden en van de ingestoken punten op de schaal bij de Ellipsocephalus-soort, die te Borgholm voorkomt en in welke opzichten deze zich voornamelijk zou onderscheiden van die van Stora Frö, toegeschreven moet worden aan de omstandigheid, dat zijn materiaal van Borgholm afkomstig was uit mergelleien en dat van Stora Frö uit kalksteen. De streping en de ingestoken punten zijn bij de middenschilden, welke ik te Borgholm uit de kalkconcreties verzamelde, bijzonder duidelijk. Er bestaat dan ook geen reden meer om de Ellipsocephalus-resten van Stora Frö niet tot Ellipsocephalus polytomus Linnarsson te rekenen, daar het verschil alleen in grootte niet voldoende is om het tegendeel te beweren.

Eene der kalkconcreties bevatte eene laag, welke bijzonder rijk aan middenschilden van Ellipsocephalus polytomus was. Bij het stuk slaan van deze concretie kwam mij direct het besproken Groninger zwerfblok in herinnering en nu ik dit vergelijk met de stukken, welke ik meegenomen heb van Borgholm, blijkt mij dat zij volkomen op elkaar gelijken. Het gesteente is bij beide hetzelfde, behalve dat bij het Groninger de kleur een gele tint bezit, hetgeen aan verweering toegeschreven moet worden. Ook de middenschilden van Ellipsocephalus polytomus, welke in beide voorkomen, lijken geheel op elkaar zoowel wat de kleur als de rijkdom aan scheuren betreft.

Met volkomen zekerheid kunnen we derhalve van het besproken zwerfblok zeggen, dat de ouderdom overeenkomt met dien van de laag met Paradoxides Oelandicus Sjögren (de oudste van het Midden-Cambrium) en dat een overeenkomstig gesteente nog te Borgholm op Oeland als vaste rots voorkomt. Waarschijnlijk is dit laatste ook het geval te Stora Frö op hetzelfde eiland. Met zekerheid kan ik dit echter niet zeggen, omdat ik aldaar niet geweest ben en derhalve geen kalksteen van die plaats bezit om te vergelijken.

Dit is de eerste maal, dat van een dergelijk zwerfblok uit het Nederlandsche diluvium melding gemaakt wordt. In het Duitsche zijn reeds meerdere overeenkomstige, met resten van Ellipsocephalus polytomus of hiermee op Oeland in de laag met Paradoxides Oelandicus voorkomende versteeningen, gevonden. Het eerste werd vermeld door Dames [1]) en is afkomstig van Rixdorf bij Berlijn. Een paar jaar daarna beschreef Remelé [2]) twee zulke zwerfblokken uit de omstreken van Eberswalde. Vervolgens vermeldde Roemer [3]) twee zwerfblokken van denzelfden ouderdom. Het eerste is afkomstig van Rostock en

[1]) Dames, Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellschaft. Bd, 31. 1879. pag. 795.

[2]) Remelé, Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellschaft. Bd. 33, 1881. pag. 181, 700.

[3]) Roemer, Lethaea erratica, pag. 26.

komt volgens de beschrijving overeen met het Groninger. Minder is dit het geval met het tweede, dat te Bromberg gevonden werd en geen groenachtige kleur schijnt te bezitten. Ook in Sleeswijk-Holstein schijnen overeenkomstige zwerfblokken gevonden te zijn, daar STOLLEIJ [1]) schrijft van „grünliche Kalkgeschiebe der Oelandicus-Zone".

Dit zwerfblok bevestigt ook mijn vroeger [2]) uitgesproken vermoeden, dat in den Hondsrug meer sedimentaire zwerfblokken met een West-baltisch karakter voorkomen, dan vroeger wel aangenomen is.

II. Reeds eenigen tijd bezit ik in mijne collectie meerdere stukken van een zwerfblok, dat uit door bitumen donkergrauw tot bijna zwart gekleurde kalksteen bestaat en gevonden werd in de leemgroeve onder Hemelum. Doordat de koolzure kalk voor het grootste gedeelte gekristalliseerd is, nadert deze kalksteen tot antraconiet. Enkele nesten van pyrietkristalletjes en een kleine phosphorietknol worden er in aangetroffen.

Langen tijd was behalve eenige onaanzienlijke resten, welke hoogstwaarschijnlijk van een Paradoxides afkomstig zijn, de eenige versteening, welke hierin blootgelegd was de afdruk, naar ik vermoedde, van den binnenkant van een stuk trilobietenpantser. De grootste afmeting bedraagt 9 m.M. Deze afdruk is ongeveer ovaal van vorm en sterk gewelfd. Het hoogste gedeelte verloopt boogvormig. Aan den convexen kant hiervan is hij steiler dan aan den concaven. Vóór op het minst steile gedeelte bevindt zich een verheven lijst, welke spoedig over het hoogste gedeelte gaat en zich dan op het steilste gedeelte voortzet, terwijl zij steeds minder ontwikkeld wordt. Naar beide zijden ontspringt hieruit een netwerk van verheven lijsten. Zeer duidelijk is dit netwerk op het meest steile gedeelte, minder op het andere, waar het met de loupe nauwelijks waar te nemen is. Bovendien bevinden zich op dezen afdruk ronde verhevenheden.

Daar het mij niet mogelijk was om te vinden van welke trilobieten-soort deze afdruk afkomstig is, liet zich den juisten onderdom van dit zwerfblok niet bepalen. Dat het cambrisch zou zijn, maakte de geaardheid van het gesteente waarschijnlijk en wel midden-cambrisch wegens de vermoedelijke Paradoxides-resten.

Toen echter voor eenige weken mijn vriend dr. GRÖNWALL uit Kopenhage, de schrijver van „Bornholms Paradoxideslag og deres Fauna" (Danmarks geologiske Undersögelse II Raekke No. 13.) mijne

[1]) STOLLEY, Die Cambrischen und Silurischen Geschiebe Schleswig-Holsteins und der benachbarten Gebiete, 1895. Bd. I, Heft 1, pag. 40.

[2]) BONNEMA. Cambrische zwerfblokken van HEMELUM in het Zuidwesten van Friesland. Versl. v. d. Koninkl. Akad. Wetensch. 1902, pag. 180.

collectie zwerfblokken in oogenschouw nam, herkende hij in bovengenoemden afdruk dien van een rechter wang van Conocoryphe exsulans Linrs. [1]) Hiermee was de ouderdom van dit zwerfblok reeds volkomen bepaald. Het voorkomen der resten van deze trilobiet is n.l. karakteristiek voor het onderste gedeelte van de lagen met Paradoxides Tessini Brongn.

Deze afdeeling bestaat in Schonen, op Bornholm en (volgens eene mondelinge mededeeling van prof. Moberg) ten Zuiden van Mörbylånga op Oeland uit kalksteen, welke naar genoemde trilobiet tegenwoordig meestal Exsulans-kalk genoemd wordt, terwijl ze vroeger den naam droeg van Coronatus-kalk.

Op schitterende wijze werd de meening van Grönwall bevestigd, toen bij het verder stuk slaan resten van de trilobieten Conocoryphe impressa Linrs,[2]) Liostracus aculeatus Ang.[3]) en Solenopleura parva Linrs.[4]) door hem blootgelegd werden. Tevens werd ook nog gevonden een rest van Acroteta socialis v. Seebach, welke echter ook in oudere en jongere lagen voorkomt, hetgeen niet met de zooeven genoemde trilobieten het geval is.

De eenige goed bewaarde rest is een middenschild van Conocoryphe impressa Linrs. Het is grootendeels blootgelegd. Alleen aan de zijden is het nog door het gesteente bedekt, zoodat de gezichtsnaden niet te zien zijn. Het is afkomstig van een jong individu, daar de lengte slechts 6 m.M. bedraagt. Het is zwak gewelfd en wel de glabella sterker dan het overige gedeelte. Aan de voorzijde is het begrensd door een platten randzoom, welke in het midden het breedst is. De occipitaalgroeve is ondiep, vooral op de glabella. De nekring wordt naar het midden breeder en draagt daar een kleinen knobbel. De breedte der glabella is van achteren gelijk aan hare lengte, welke de helft van die van het middenschild bedraagt. Naar voren wordt de glabella langzaam smaller, aan de voorzijde is zij afgerond. Aan weerszijden zijn drie zeer onduidelijke zijgroeven aanwezig. De dorsaalgroeven zijn weinig ontwikkeld. De wangen gaan voor de glabella ongemerkt in elkaar over. Aan beide kanten is op de vaste wang even achter de plaats, waar de dorsaalgroeve naar het midden ombuigt, eene langwerpige verhevenheid te zien. Dat hiervan eene lijnvormige verhevenheid in de richting van de hoeken

---

[1]) Linnarsson. Om. Faunan i Kalken med Conocoryphe exsulans (Coronatus Kalken). Sveriges geologiska Undersökning. 1879. Ser. C. No. 35. pag. 15. tafl. II, fig. 21, 22.

[2]) Linnarsson. loc. cit. pag. 20. tafl. II. fig. 29, 30.

[3]) Linnarsson. loc. cit. pag. 11. tafl. I. fig. 12—15.

[4]) Lixnarsson. loc. cit. pag. 14. tafl. I. fig. 16—19, 20?

van het kopschild loopt, gelijk Linnarsson vermeldt, is nauwelijks waar te nemen. Dit moet zeker toegeschreven worden aan de omstandigheid, dat dit middenschild afkomstig is van een jong individu. De schaal bezit geene andere sculptuur dan tallooze zeer kleine dicht bij elkaar geplaatste ingestoken punten.

Uit de opgenoemde eigenschappen kan ieder zich gemakkelijk overtuigen, dat het beschreven middenschild afkomstig is van Conocoryphe impressa Linrs en derhalve dit zwerfblok een stuk Exsulanskalk is.

De overige trilobietenresten, allen stukken van middenschilden, zijn te onvolledig dan dat ze zoo beschreven kunnen worden, dat men gemakkelijk de trilobieten-soorten, waarvan ze afkomstig zijn, hieruit zou herkennen. Daar de ouderdom van dit zwerfblok reeds voldoende vastgesteld is, zou eene dergelijke beschrijving ook min of meer overbodig zijn. 'k Laat haar dan ook achterwege en beroep mij ten opzichte van de resten der andere genoemde trilobieten op de autoriteit van Dr. Grönwall. Daar hij de welwillendheid had mij eenige middenschilden van de genoemde trilobieten ter vergelijking te zenden, kon ik mij van de juistheid van zijne bepalingen overtuigen.

Zooals boven reeds vermeld is, wordt Exsulans-kalk als vaste rots aangetroffen op Bornholm, in Schonen en ten Zuiden van Mörbylånga op Oeland. De laatste vindplaats schijnt nog niet in de litteratuur vermeld te zijn, maar werd mij door Prof. Moberg mondeling meegedeeld. In Schonen is zij met zekerheid als zoodanig aangetroffen bij Andrarum, Gislöf en Kiviks Esperöd. Hoogstwaarschijnlijk komt zij volgens Linnarsson ook als vaste rots voor bij Fågelsång in de nabijheid van Lund.

Volgens Grönwall komt mijn zwerfblok petrographisch niet overeen met de Exsulans-kalk van Bornholm, maar meer met die van Z. O. Schonen. Of het ook gelijkt op die van Mörbylånga op Oeland kan ik niet nagaan.

In het Nederlandsche diluvium is een dergelijk zwerfblok nog niet eerder gevonden. In het Duitsche schijnen ze ook zeer zeldzaam te zijn. Voor zoover ik heb kunnen nagaan, worden ze alleen vermeld door Stolley [1]).

[1]) Stolley. loc. cit. pag. 41.

Wiskunde. — De Heer JAN DE VRIES biedt een mededeeling aan: *„Over stralencomplexen, welke met een rationale ruimtekromme samenhangen."*

1. In de onderstelling dat de raaklijnen van een rationale ruimtekromme R^n, van den n^{den} graad, gerangschikt zijn in de groepen van een involutie I^p, van den p^{den} graad, beschouwen wij den stralencomplex die gevormd wordt door de snijlijnen van elk tot een groep behoorend paar van raaklijnen. Deze complex bevat dus elke lineaire congruentie, waarvan de richtlijnen tot een groep der I^p behooren. Vallen deze richtlijnen samen tot een dubbelstraal a der I^p, dan ontaardt de congruentie blijkbaar in twee stralenstelsels, n. l. de stralenschoof, die het raakpunt A van a tot top heeft, en het stralenveld in het bijbehoorende osculatievlak α.

Om den graad van den complex te vinden, beschouwen wij de involutie I^p van de doorgangen der raaklijnen met een willekeurig vlak φ. Het raaklijnenoppervlak snijdt φ volgens een kromme C^m, van den graad $m = 2(n-1)$, en de complexkromme van φ omhult de verbindingslijnen der paren PP' der I^p. Daar deze involutie $(m-1)(p-1)$ paren gemeen heeft met de involutie, welke door een willekeurigen stralenbundel wordt ingesneden, is de *complex van den graad* $(2n-3)(p-1)$.

2. Wij beschouwen verder de verwantschap tusschen twee punten Q, Q' van C^m gelegen op een rechte PP'. Daar Q op de verbindingslijnen van $(m-2)(p-1)$ paren ligt, zijn er $(m-2)(p-1)(m-3)$ punten Q'. De verwantschap (Q, Q') heeft met I^p $(m-2)(m-3)(p-1)^2$ paren gemeen; derhalve bezit de *complexkromme*

$$\tfrac{1}{2}(m-2)(m-3)(p-1)^2 = (n-2)(2n-5)(p-1)^2$$

dubbelraaklijnen, de *complexkegel* evenzoovele *dubbelribben*.

Blijkbaar vormen deze dubbelstralen een in den complex begrepen *congruentie, waarvan orde en klasse gelijk zijn aan* $(n-2)(2n-5)(p-1)^2$.

De complexkromme bezit ook een aantal drievoudige raaklijnen, die elk drie tot een zelfde groep behoorende punten der I^p bevatten. Om dit aantal te vinden, voegen we elk snijpunt S van C^m met de rechte PP' toe aan elk punt P'' der door P aangewezen groep. Bij elk punt P'' behooren dan $\frac{1}{2}(p-1)(p-2)$ paren P, P', dus $\frac{1}{2}(p-1)(p-2)(m-2)$ punten S; elk punt S ligt op $(m-2)(p-1)$ verbindingslijnen PP', is dus toegevoegd aan $(m-2)(p-1)(p-2)$ punten P''. Telkens wanneer P'' met S samenvalt, liggen drie punten P in een rechte, en is elk dier punten een coincidentie der verwantschap (P'', S); er zijn dus $\frac{1}{2}(m-2)(p-1)(p-2)$ *drievoudige raaklijnen*.

Hiernit blijkt tevens dat de rechten die elk drie tot een zelfde groep van Γ^p behoorende raaklijnen der R^n snijden, een *congruentie vormen, waarvan orde en klasse gelijk zijn aan* $(n-2)(p-1)(p-2)$.

3. Beschouwen wij in het bijzonder de groep waarin a een dubbelelement en a' een der overige elementen is. Tot de zooeven genoemde congruentie behoort blijkbaar de stralenbundel in het vlak $(A,a') \equiv \alpha_1$, met top A en de stralenbundel in het osculatievlak α met top $(\alpha,a_1) \equiv A_1$. De congruentie bevat dus minstens $4(p-1)(p-2)$ *stralenbundels*; elk der $2(p-1)$ *singuliere punten* A is top van $(p-2)$, in verschillende vlakken geplaatste, waaiers; elk der $2(p-1)$ *singuliere vlakken* α draagt $(p-2)$ waaiers met verschillende toppen; daarentegen dragen de $2(p-1)(p-2)$ *singuliere punten* A_1 en de $2(p-1)(p-2)$ *singuliere vlakken* α_1 elk een waaier.

De complexkromme is, blijkens het bovenstaande, van het geslacht $\frac{1}{2}[(2n-3)(p-1)-1][(2n-3)(p-1)-2]-(n-2)(2n-5)(p-1)^2-3(n-2)(p-1)(p-2)$. Voor $p=3$ wordt dit gelijk aan nul, wat te voorzien was; immers, aan elk punt P der kromme C^m kan men dan de verbindingslijn $P'P''$ toevoegen, waardoor de raaklijnen der complexkromme één aan één overeenkomen met de punten van een rationale kromme.

In een vlak φ door een raaklijn a' ontaardt de complexkromme, daar zich een stralenbundel afscheidt waarvan de top op de raaklijn a ligt.

In een vlak α worden blijkbaar $(p-2)$ stralenbundels afgescheiden.

4. Wij zullen in het bijzonder het eenvoudigste geval beschouwen, waar de complex bepaald is door een quadratische involutie der raaklijnen van een kubische ruimtekromme; $n=3, p=2$.

Zijn A en B de raakpunten der raaklijnen a en b, welke de dubbelstralen der involutie vormen, α en β de overeenkomstige osculatievlakken, dan nemen wij als coördinatenvlakken $x_1=0$, $x_2=0$, $x_3=0$, $x_4=0$ achtereenvolgens het osculatievlak α, het raakvlak (a,B), het raakvlak (b,A), het osculatievlak β. De kromme R^3 wordt dan voorgesteld door

$$x_1 : x_2 : x_3 : x_4 = t^3 : t^2 : t : 1,$$

en voor haar raaklijnen heeft men de betrekking

$$p_{12} : p_{13} : p_{14} : p_{34} : p_{42} : p_{23} = t^4 : 2t^3 : 3t^2 : 1 : -2t : t^2.$$

Daar de punten A en B door de parameters $t=0$ en $t=\infty$ worden aangewezen, voldoen de parameters t en t' der raakpunten van twee gepaarde raaklijnen aan de betrekking $t+t'=0$.

De coördinaten van een snijlijn der raaklijnen (t) en $(-t)$ voldoen blijkbaar aan de voorwaarden

$$\left.\begin{aligned} p_{12} - 2tp_{13} + t^2 p_{14} + 3t^2 p_{23} + t^4 p_{34} + 2t^3 p_{42} = 0, \\ p_{12} + 2tp_{13} + t^2 p_{14} + 3t^2 p_{23} + t^4 p_{34} - 2t^3 p_{42} = 0, \end{aligned}\right\}$$

dus ook aan

$$p_{12} + t^2 (p_{14} + 3p_{23}) + t^4 p_{34} = 0 \qquad \text{en} \qquad t^2 p_{42} = p_{13}.$$

Door eliminatie van t vinden we de vergelijking van den bedoelden complex:

$$p_{12} p^2_{42} + p_{13} p_{42} (p_{14} + 3p_{23}) + p_{34} p^2_{13} = 0.$$

Tot dezen *kubischen complex* behoort de lineaire congruentie $p_{13} = 0$, $p_{42} = 0$. Haar richtlijnen l en m worden voorgesteld door $x_1 = 0$, $x_3 = 0$ en $x_4 = 0, x_2 = 0$; de eerste verbindt A met het punt (a, b), de tweede vereenigt B en (β, a).

Elke straal dezer congruentie rust op twee paren van raaklijnen; de overeenkomstige parameters worden door de vergelijking

$$p_{34} t^4 + (p_{14} + 3p_{23}) t^2 + p_{12} = 0$$

bepaald.

De complexkegel heeft dus een dubbelribbe, de complexkromme een dubbelraaklijn.

5. Dit blijkt ook op de volgende wijze. Bij gegeven waarden van y_1, y_2, y_3, y_4 stelt de vergelijking $p_{42} = \lambda p_{13}$ of $y_2 x_4 - y_4 x_2 = \lambda (y_3 x_1 - y_1 x_3)$ een vlak voor, dat den complexkegel tweemaal volgens $p_{42} = 0$, $p_{13} = 0$, en buitendien volgens een rechte van het vlak

$$\lambda^2 (y_2 x_1 - y_1 x_2) + \lambda [(y_4 x_1 - y_1 x_4) + 3 (y_3 x_2 - y_2 x_3)] + (y_4 x_3 - y_3 x_4) = 0$$

snijdt. Dus is $p_{13} = 0$, $p_{42} = 0$ een dubbelribbe.

Zal het vlak $y_2 x_4 - y_4 x_2 = \lambda (y_3 x_1 - y_1 x_3)$ den complexkegel langs de dubbelribbe aanraken, dan moeten de drie vlakken

$$y_3 x_1 - y_1 x_3 = 0 \quad , \quad y_4 x_2 - y_2 x_4 = 0,$$
$$(\lambda^2 y_2 + \lambda y_4) x_1 + (3\lambda y_3 - \lambda^2 y_1) x_2 + (y_4 - 3\lambda y_2) x_3 - (\lambda y_1 + y_3) x_4 = 0$$

door één rechte gaan; er moet dus voldaan worden aan

$$\left.\begin{aligned} \lambda^2 y_2 + \lambda y_4 = \varrho y_3 \quad , \quad 3\lambda y_3 - \lambda^2 y_1 = \sigma y_4, \\ y_4 - 3\lambda y_2 = -\varrho y_1 \quad , \quad \lambda y_1 + y_3 = \sigma y_2. \end{aligned}\right.$$

Door eliminatie van ϱ of van σ vindt men hieruit

$$\lambda^2 y_1 y_2 + \lambda (y_1 y_4 - 3 y_2 y_3) + y_3 y_4 = 0.$$

De wortels dezer vierkantsvergelijking bepalen de raakvlakken van den complexkegel langs de dubbelribbe. Deze wordt een keerribbe, wanneer voldaan is aan

$$4 y_1 y_2 y_3 y_4 = (y_1 y_4 - 3 y_2 y_3)^2,$$

d.w.z. aan

$$y_1 y_4 = y_2 y_3 \quad \text{of aan} \quad y_1 y_4 = 9 y_2 y_3.$$

Deze quadratische regelvlakken, waarvan het eerste blijkbaar door R^3 gaat, bevatten dus de toppen der *complexkegels, die een keerribbe bezitten.*

6. Voor de punten P der R^3 ontaardt deze kegel natuurlijk in het vlak dat P verbindt met de raaklijn p' in het toegevoegde punt P', en een quadratischen kegel, die dat vlak aanraakt.

Voor punten op de rechten l en m moet de complexkegel bestaan uit een dubbel geteld vlak en het enkelvoudige vlak $x_1=0$ of $x_4=0$. Immers elke straal in α en β behoort tot den complex, terwijl alle op l en m rustende rechten dubbelstralen van den complex zijn. Inderdaad levert de substitutie $y_1 = 0$, $y_3 = 0$ in de vergelijking van den complex de betrekking $x_1 (y_2 x_4 - y_4 x_2)^2 = 0$.

Voor punten op een der raaklijnen a en b ontaardt de complexkegel in het vlak α of β en een daaraan rakend quadratisch kegelvlak.

Voor een punt der doorsnede van α en β vindt men een ontaarding in drie vlakken.

Voor de complexkrommen gelden analoge beschouwingen; b.v. ontaardt de complexkromme in drie stralenbundels, als het vlak door AB gaat.

7. De complexkegel ontaardt in een vlak en een quadratischen kegel, als de top in α of β of op het raaklijnenoppervlak der R^3 ligt. In het eerste geval scheidt zich α of β af, in het tweede het vlak door den top P en de toegevoegde raaklijn p'.

Om te onderzoeken of er nog andere punten zijn, waarvoor een dergelijke ontaarding plaats heeft, onderstellen we dat de vergelijking der doorsnede van den complexkegel met $x_4 = 0$, dus

$$-y_1y_4x_2^3 + y_1^2x_3^3 - y_3y_4x_1^2x_2 + y_3^2x_1^2x_3 + (y_2y_4 - 3y_3^2)x_2^2x_1 +$$
$$+ 3y_1y_3x_2^2x_3 - 2y_1y_3x_3^2x_1 - 3y_1y_2x_3^2x_2 + (y_1y_4 + 3y_2y_3)x_1x_2x_3 = 0,$$

herleidbaar is tot den vorm

$$(b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + 2b_{12}x_1x_2 + 2b_{13}x_1x_3 + 2b_{23}x_2x_3)(c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_3) = 0.$$

Dan is te voldoen aan de volgende voorwaarden:

$$b_{11}c_1 = 0, \qquad b_{22}c_2 = -y_1y_4, \qquad b_{23}c_3 = y_1^2,$$
$$b_{11}c_2 + 2b_{12}c_1 = -y_3y_4, \qquad b_{11}c_3 + 2b_{13}c_1 = y_3^2, \qquad b_{22}c_1 + 2b_{12}c_2 = y_2y_4 - 3y_3^2,$$
$$b_{22}c_3 + 2b_{23}c_2 = 3y_1y_3, \qquad b_{33}c_1 + 2b_{13}c_3 = -2y_1y_3, \qquad b_{33}c_2 + 2b_{23}c_3 = -3y_1y_2,$$
$$2(b_{12}c_3 + b_{23}c_1 + b_{13}c_2) = y_1y_4 + 3y_2y_3.$$

Stellen we vooreerst $b_{11} = 0$ en $c_1 = y_3$, dan wordt $2b_{12} = -y_4$ en $2b_{13} = y_3$. Verder vinden we $b_{33} = -y_1$ en $c_3 = -y_1$. Na eenige herleiding komt ten slotte als eenige voorwaarde

$$y_1^2 y_4^2 + 4y_1 y_3^2 - 6y_1 y_2 y_3 y_4 - 3y_2^2 y_3^2 + 4y_2^3 y_4 = 0,$$

of

$$(y_1 y_4 - y_2 y_3)^2 = 4(y_1 y_3 - y_2^2)(y_2 y_4 - y_3^2),$$

d.w.z. de *top van den complexkegel behoort tot het raaklijnenopperrlak.*

Wordt $c_1 = 0$ gesteld, dan komt men, na uitsluiting van $y_1 = 0$ en $y_4 = 0$ (waarvoor de bedoelde ontaarding steeds plaats vindt) tot de dubbele voorwaarde

$$y_2 y_4 = y_3^2 \text{ en } y_1 y_4 = y_2 y_3,$$

d.w.z. tot de punten van R^3.

8. Onderstellen we thans dat de raaklijnen der R^3 in de drietallen van een J^3 gerangschikt zijn. Om den graad te bepalen van den complex der snijlijnen van de raaklijnenparen, kunnen we ook als volgt handelen. In een willekeurigen waaier beschouwen wij de verwantschap van twee stralen s en s', die door twee tot een drietal der J^3 behoorende raaklijnen worden gesneden. Tot de coïncidenties dezer (8, 8) behooren de vier stralen welke op de dubbelstralen a, b, c, d der J^3 rusten; de overigen zijn paarsgewijze vereenigd tot zes stralen, die elk op twee raaklijnen van een drietal rusten; *de complex is dus van den zesden graad.*

Om den graad te vinden van de congruentie der rechten, die elk op de drie raaklijnen van een groep rusten, beschouwen we de stralen welke zij gemeen heeft met de analoge congruentie behoorende bij een tweede J^3. Is r_1, r_2 een der vier gemeenschappelijke paren der beide involuties, r_3 en r_3' achtereenvolgens de raaklijn welke met r_1 en r_2 een groep vormt, dan behooren de snijlijnen van r_1, r_2, r_3 en r_3' tot de beide congruenties [1]). Blijkbaar kunnen zij geen andere stralen gemeen hebben dan de acht, die hierdoor zijn aangewezen; bijgevolg is *de congruentie van den tweeden graad.*

De complexkegel van een willekeurig punt P bezit, blijkens het bovenstaande, *twee drievoudige ribben*; daar hij rationaal moet wezen, heeft hij bovendien nog *vier dubbelribben.*

Als P op het raaklijnenoppervlak van R^3 ligt, dan ontaardt deze kegel in het samenstel van de vlakken, welke P met de beide aan p toegevoegde raaklijnen verbinden, en een biquadratisch kegelvlak met drievoudige ribbe.

9. De quadratische regelvlakken, welke door de drietallen van raaklijnen bepaald worden, vormen blijkbaar een stelsel van oppervlakken waarvan er twee door eenig punt gaan en twee aan eenig

[1]) Deze beschouwing vervalt, als men een rationale ruimtekromme van hoogeren graad beschouwt.

vlak raken. Dit stelsel wordt dus in punten- of vlakkencoördinaten voorgesteld door een vergelijking van den vorm

$$P + 2\lambda Q + \lambda^2 R = 0.$$

Hieruit volgt dat alle oppervlakken van dit stelsel de acht gemeenschappelijke punten (raakvlakken) van $P=0$, $Q=0$, $R=0$ gemeen hebben.

De ontaardingen van dit stelsel zijn vier figuren, die elk als m. pl. van punten uit twee vlakken, als m. pl. van raakvlakken uit twee punten bestaan. Een dier figuren wordt gevormd de vlakken α en $\alpha_1 \equiv (A\,a')$ en de punten A en $A_1 \equiv (\alpha\,\alpha')$.

De acht gemeenschappelijke punten A_2, B_2, C_2, D_2, A_3, B_3, C_3, D_3 en de acht gemeenschappelijke raakvlakken $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2, \delta_2, \alpha_3, \beta_3, \gamma_3, \delta_3$ der regelvlakken zijn *singulier* voor de congruentie (2,2). De overige singuliere punten en vlakken zijn blijkbaar A, B, C, D, A_1, B_1, C_1, D_1 en $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \delta_1$. Deze 16 punten en 16 vlakken vormen de bekende configuratie van KUMMER.

Wij kunnen de notatie zoo kiezen, dat A_2 de vlakken $\beta, \gamma, \delta, \alpha_1$ en A_3 de vlakken $\beta_1, \gamma_1, \delta_1, \alpha$ draagt, enz. Houden wij in het oog, dat drie osculatievlakken van R^3 elkaar snijden in een punt van het vlak buiten raakpunten, en letten wij verder op de symmetrie der figuur, dan leiden wij gemakkelijk uit het voorgaande af, dat

in α de punten A, A_1, A_3, B_2, C_2, D_2,
in α_1 de punten A, A_1, A_2, B_3, C_3, D_3,
in α_2 de punten A_1, A_2, A_3, B, C, D,
in α_3 de punten A, A_2, A_3, B_1, C_1, D_1,

gelegen zijn, terwijl

A de vlakken α, α_1, α_3, β_2, γ_2, δ_2,
A_1 de vlakken α, α_1, α_2, β_3, γ_3, δ_3,
A_2 de vlakken α_1, α_2, α_3, β, γ, δ,
A_3 de vlakken α, α_2, α_3, β_1, γ_1, δ_1,

draagt.

Het is duidelijk, dat voor elk dezer 16 punten de complexkegel uit een dubbel geteld vlak en een kegel van den vierden graad is samengesteld.

Natuurkunde. — De heer JULIUS biedt eene mededeeling aan: *„Over maxima en minima van lichtsterkte, die binnen de verbreedingen van spectraallijnen somtijds zichtbaar zijn."*

Bij het bestudeeren van een reeks fotografische opnamen van het zonnespectrum, in 1888 en 1889 door ROWLAND vervaardigd, ontdekte JEWELL één plaat, waarop de sterkst verbreede Fraunhofersche lijnen (de calciumlijnen H en K, enkele ijzerlijnen, enz.) opgelost

schenen in een stelsel van zwakke, wazige lijnen, symmetrisch gelegen ter weerszijden van de centrale absorptielijn. [1]) De onderlinge afstanden der lichtminima namen toe naarmate deze verder van de centrale lijn verwijderd waren. Zwakke aanduidingen van zulke lijnenstelsels vond hij nog op eenige andere door ROWLAND en door hemzelven verkregen fotografiën van het zonnespectrum; bij sommige van de sterkste ijzerlijnen waren de componenten der seriën onscherp en kort opeengedrongen.

De plaat, die de structuur in *H* en *K* het duidelijkst te zien gaf, vertoonde nog de bijzonderheid dat daarop de gemiddelde duisterheid der verbreeding buitengewoon gering was.

Ook in het abnormale spectrum van HALE [2]), dat uitmuntte door zwakheid van den uitvloeienden achtergrond der absorptielijnen, waren onder een microscoop maxima en minima te onderscheiden, hoewel niet zoo duidelijk en regelmatig als in het door JEWELL beschreven geval.

Als wij de hoofdoorzaak voor de verbreeding der Fraunhofersche lijnen zoeken niet in absorptie maar in anomale dispersie van de lichtsoorten, welke in het spectrum ter weerszijden van de centrale absorptielijn gelegen zijn [3]), kunnen wij gemakkelijk een verklaring geven van het genoemde verschijnsel en tevens van het feit, dat het zich slechts in zeldzame gevallen zeer duidelijk vertoont.

Beschouwen wij een smallen bundel volmaakt monochromatisch licht van zoodanige golflengte, dat het in het spectrum gevonden wordt ergens binnen de verbreeding van een Fraunhofersche lijn. Deze bundel moge de diepere lagen der zon verlaten hebben met een zekere divergentie en voortgaan ongeveer in de richting der structuurlijnen van de corona (l.c. blz. 658). Nemen wij aan dat de golflengte iets grooter is dan die van de absorptielijn; het medium bezit dan voor dat licht een positief brekend vermogen en de afzonderlijke stralen van den bundel slingeren zich om de dichtere deelen der buisvormige structuur. Hadden wij aangenomen dat de golflengte iets kleiner was dan die van de absorptielijn, dan zou het brekend vermogen negatief geweest zijn en de stralen hadden zich om de ijlere deelen der structuur geslingerd. In beide gevallen zal de divergentie van onzen bundel beurtelings verminderen en vermeerderen, en deze bepaalde lichtsoort zal de aarde bereiken met een intensiteit, die afhangt van den graad van divergentie (misschien convergentie)

[1]) L. E. JEWELL, Astrophysical Journal, III. p. 108, 1896, en VIII, p. 51—53, 1898.
[2]) G. E. HALE, Astrophysical Journal, XVI, p. 232, 1902.
[3]) Verslagen Natuurk. Afd. Dl. XI. p. 650—663, 1903.

waarmede de bundel de laatste sporen van de corona verlaten heeft.

Voor een bundel ander licht, welks golflengte slechts weinig minder van die der absorptielijn verschilt, zal de middenstof een aanmerkelijk grooter brekend vermogen bezitten, zoodat de stralen van dezen bundel op hun weg door de corona een goed deel van een slingering meer gemaakt kunnen hebben dan de stralen van den eersten bundel. De bundel kan dus aankomen met een gansch andere, bijvoorbeeld sterkere, divergentie en daardoor in het spectrum een kleinere lichtsterkte vertoonen dan de straks beschouwde nabuurige stralensoort.

Naderen wij de absorptielijn nog verder, dan zullen wij weer stralen aantreffen die met geringere divergentie de aarde bereiken, enz. Het is duidelijk dat op deze wijze een periodieke afwisseling van lichte en donkere plaatsen ter weerszijden van de absorptielijn moet ontstaan. Stralen, beantwoordende aan het midden van een der zoo gevormde franjes, hebben juist één geheele bocht (gerekend van buigpunt tot buigpunt) meer of minder gemaakt dan de stralen, beantwoordende aan het midden van de naastliggende franje.

Uit het bekende type der dispersiekromme volgt onmiddellijk, dat met gelijke verschillen in brekend vermogen grootere golflengteverschillen correspondeeren, naarmate men zich van het absorptiegebied verwijdert. De onderlinge afstanden der franjes moeten dus van het midden uit naar beide zijden toenemen, zooals inderdaad waargenomen is.

Onze verklaring vordert verder, dat dit strepenstelsel alleen zichtbaar zijn kan als het zonlicht juist in de richting van een voldoend langen corona-uitlooper tot ons komt. Maar indien deze voorwaarde vervuld is, moet tevens de gemiddelde duisterheid van de verbreedingen der Fraunhofersche lijnen abnormaal gering zijn — zooals ik in mijn vorige mededeeling aantoonde. Het is dus niet te verwonderen dat op de plaat, die de eigenaardige structuur in H en K duidelijk vertoonde, de verbreedingen bijzonder zwak waren. Het tot stand komen van een volledig strepenstelsel vereischt echter bovendien nog dat de configuratie van het door de lichtbundels gevolgde deel der corona, uit de aarde gezien, nagenoeg onveranderd blijft gedurende de blootstelling van de fotografische plaat. Slechts bij uitzondering zal hieraan voldaan worden. Daarom kunnen in gevallen, waarin de verbreedingen der Fraunhofersche lijnen zwak zijn, de strepen niettemin ontbreken.

In enkele zeldzame gevallen is een dergelijke structuur ook opgemerkt bij sterk verbreede emissielijnen van de lichtboog. Kayser

kwam het verschijnsel tegen bij een lijn van het loodspectrum [1]); ook Rowland schijnt het ééns te hebben waargenomen, en aan Jewell is het, na vele vergeefsche pogingen, een enkele maal gelukt, een fotografie te verkrijgen van het booglichtspectrum van calcium, waarin bij H en K de strepenstelsels zichtbaar waren. De lichtboog was toen door een buitengewoon sterken stroom voortgebracht en de calciumdamp vormde een zeer uitgestrekte atmosfeer rondom de polen; de expositietijd bedroeg slechts 3 of 4 secunden.

Intusschen is het volgens Kayser (l.c. p. 354) tot nu toe onbekend gebleven, welke de juiste voorwaarden waren voor het tot stand komen van het verschijnsel.

In verband met het voorafgaande houd ik het voor mogelijk, dat tijdens de (korte) expositie de metaaldamp een soort van vlam met „buisvormige" structuur gevormd heeft, toevallig juist in de richting naar den spectroscoop. Het bekende „blazen", dat somtijds bij de lichtboog voorkomt, maakt dit zeer goed denkbaar. De straling uit de kern van den boog, die den breeden emissieband veroorzaakte, onderging dan anomale dispersie in den omhullenden damp en doorliep kronkelend den vlamvormigen uitlooper.

Door een eenvoudige proef heb ik mij ervan overtuigd, dat de eigenaardige lichtverdeeling die men aantreft in alle sterk verbreede Fraunhofersche lijnen, op treffende wijze kan worden nagebootst in het absorptiespectrum van natriumdamp. Men behoeft daartoe slechts aan de absorbeerende dampmassa een min of meer buisvormige structuur te geven, zooals wij onderstelden dat die in de corona bestaat.

Op de spleet van een roosterspectroscoop werd een zwak convergeerende bundel electrisch licht gezonden. Ongeveer 1,5 cM. onder de as van dezen bundel bevond zich, op een afstand van ruim een meter vóór de spleet, de bovenrand van een eigenaardig gevormden bunsenschen brander, waaruit een natriumvlam opsteeg. De opening van den brander was spleetvormig, 30 cM. lang, 0,2 cM. breed, en nauwkeurig evenwijdig gesteld aan de as van den lichtbundel. Het gas stroomde toe onder een drukking van 55 mm. water. Om de lange vlam van natrium te voorzien was de brander zóó geconstrueerd, dat zich ter weerszijden van de opening een soort van gootje uitstrekte, waarin een oplossing van natriumcarbonaat gegoten was. Langs reepen asbestpapier steeg dit op in de vlam. Beschouwde men deze vlam in de lengterichting, dan was het alsof men door een eenigszins platgedrukte buis keek, waarvan de wand bestond uit natriumdamp; de

[1]) H. Kayser, Handbuch der Spectroscopie, II, p. 353.

dichtheid van den damp nam geleidelijk af zoowel naar binnen als naar buiten.

De natriumlijnen werden waargenomen in het spectrum van de derde orde. Ondanks de groote lengte der vlam waren de eigenlijke absorptielijnen smal; zij vertoonden zich echter op een matig donkeren, zacht uitvloeienden achtergrond van verscheidene Angströmsche eenheden breedte; en in dezen beantwoordde de lichtverdeeling geheel aan de beschrijving, door JEWELL gegeven van de sterk verbreede Fraunhofersche lijnen. Een toename van de lichtsterkte kort bij de centrale absorptielijnen (door JEWELL als een emissielijn beschouwd) was ook hier duidelijk waarneembaar; doch deze verheldering was stellig in hoofdzaak toe te schrijven aan de omstandigheid dat de sterk gebogen stralen door de pijpvormige structuur der vlam werden bijeengehouden, en niet aan emissielicht van de vlam. Want zoodra de vlam door blazen onrustig gemaakt werd of wanneer men haar met een diaphragma gedeeltelijk afdekte, werd de lichte band onsymmetrisch ten opzichte van de absorptielijn. Noch het principe van DOPPLER, noch de invloed van de drukking op de golflengte kan hier een merkbare rol hebben gespeeld.

Ook zag ik nu en dan franjevormige maxima en minima in de verbreedingen, maar zij waren onregelmatig en zeer bewegelijk; aan het meten van hunne afstanden viel niet te denken. Evenmin kan er sprake van zijn, deze bijzonderheid te fotografeeren, zoolang het nog niet gelukt is, een structuur van natriumdamp als de hier beschrevene eenige oogenblikken constant te houden. Betere hulpmiddelen om het beoogde doel te bereiken zijn thans in bewerking.

Maar reeds in haar zeer voorloopigen vorm geeft onze proef toch weer eenigen steun aan de bewering, dat talrijke eigenaardigheden van het zonnespectrum uit anomale dispersie verklaard kunnen worden.

Scheikunde. — De Heer W. H. JULIUS biedt namens de Heeren J. W. COMMELIN en ERNST COHEN een verhandeling aan, getiteld: *„De elektromotorische kracht der* DANIELL*-cellen"*.

1. Een uitvoerige studie der elektromotorische kracht van het DANIELL-element zou op het hedendaagsch standpunt onzer elektrochemische kennis weinig belang meer hebben, indien het het gebruik van dit element als normaalelement gold, daar wij thans in het bezit zijn van normaalelementen, die, indien zij op geschikte wijze worden saamgesteld, aan alle eischen voldoen, welke men aan zulke elementen moet stellen.

Wanneer wij nu toch een uitvoerig onderzoek van zulk een element hebben ondernomen, dan geschiedde zulks omdat J. CHAUDIER in de „Comptes Rendus" [1]) eenige beschouwingen heeft gepubliceerd, die geheel in strijd zijn met onze hedendaagsche opvattingen over het ontstaan der elektromotorische kracht in dergelijke cellen.

2. CHAUDIER geeft aan de bekende formule van NERNST voor de elektromotorische kracht den volgenden vorm:

$$E = KT\left(log\frac{P}{p} - log\frac{P_1}{p_1}\right) + T\frac{dE}{dT}.$$

Blijkbaar heeft men hier met een vergissing te doen, daar de tweede term achter het gelijkteeken niet in deze formule thuis behoort, maar deel uitmaakt van de bekende vergelijking van GIBBS-VON HELMHOLTZ. [2])

Deze vergissing kunnen wij laten voor hetgeen zij is. De volgende tabel bevat de resultaten van CHAUDIER, die volgens de methode van BOUTY ter meting van elektromotorische krachten zijn verkregen. Zijne cellen waren opgebouwd volgens het schema:

Koper	Kopersulfaatoplossing verzadigd bij 15° C.	Verdunde Zinksulfaat-oplossing.	Zink.

TABEL I.

$ZnSO_4.7H_2O$ in 100 deelen water	Elektromot. kracht (15° C.)	Temperatuurkoëfficient.
0	1.0590 Volt	—0.0024
1/12	1.1138	—0.00015
1/6	1.1151	—0.00013
1/2	1.1368	+0.00005
1	1.1331	+0.00005
2	1.1263	+0 00003
4	1.1249	+0.0003
6	1 1208	+0.00016
10	1.1188	—0.00003
30	1.1054	—0 0002
60	1.1003	—0.0002
200 (Verzadigd)	1.0902	—.00026

[1]) 134, 277 (1902).

[2]) CHAUDIER noemt die vergelijking bij vergissing de vergelijking van Lord KELVIN.

3. Over de inrichting der proeven vindt men in de genoemde verhandeling slechts weinig details: „l'élément DANIELL est constitué par deux vases en verre, contenant l'un la solution de sulfate de zinc, l'autre la solution de sulfate de cuivre; ces deux vases sont réunis par un siphon formé d'un tube de verre rempli de coton imbibé de la solution de sulfate de zinc dans l'une des branches, de la solution de sulfate de cuivre dans l'autre. Ce dispositif m'a paru donner des resultats plus constants que les autres."

4. Het komt ons eigenaardig voor, dat de E. M. K. tot op $^1/_{10}$ millivolt worden opgegeven. Alle auteurs, die zich tot dusverre met de studie van DANIELL-elementen hebben bezig gehouden, wijzen er op, hoe moeilijk het is, met dergelijke cellen konstante waarden te krijgen. Zoo is, ceteris paribus, de E. M. K. in hooge mate afhankelijk van de geaardheid der koper-, resp. zink-elektrode. Voor bizonderheden in deze richting verwijzen wij naar de onderzoekingen van ALDER WRIGHT [1]).

Met betrekking tot de metingen, waarop wij hier het oog hebben, is de volgende tabel van FLEMING interessant:

E. M. K. van zeker DANIELL-*element.*

COPPER,	perfectly pure, unoxidized	1.072 Volt
"	slightly oxidized, brown spots	1.076 "
"	more oxidized	1.082 "
"	covered with dark brown oxide film	1.089 "
"	cleaned, replated with fresh pinkish electro-surface	1.072 "

5. Bij de herhaling van CHAUDIERS-metingen kwam het er in de eerste plaats op aan de bepalingen onderling vergelijkbaar te houden; fouten door ongelijke geaardheid der elektroden moesten zorgvuldig buitengesloten worden.

Als negatieve elektroden gebruikten wij zuiver zinkamalgaam (1 gewichtsdeel zink op 9 gewichtsdeelen kwik) gelijk het in de CLARK-normaalelementen wordt gebruikt. Het zink was een zeer zuiver preparaat van MERCK te Darmstadt. Zelfs ijzer was er niet in aan te toonen. Het kwik werd eerst met salpeterzuur geschud en daarna tweemaal in vacuo gedistilleerd volgens de methode van HULETT [2]). Gelijk men weet, is het potentiaalverschil tusschen dit amalgaam en zuiver zink zeer gering. Vroegere onderzoekingen van een van ons

[1]) Philosophical magazine (5), **13**, 265 (1882); FLEMING, ibid. (5), **20**, 126 (1885). ST. LINDECK, Zeitschr. für Instrumentenkunde **12**, 17 (1892). Zie ook CARHART, Primary Batteries (Boston 1899). Uitvoerige litteratuur-opgave tot 1893: WIEDEMANN, die Lehre von der Elektricität. (Braunschweig 1893). pag. 798.

[2]) Zeitschr. fur phys. Chemie **33**, 611 (1900).

beiden [1]) hebben geleerd, dat dit verschil bij 0° C. slechts 0,00048 Volt, bij 25°.0 C. slechts 0.000570 Volt bedraagt.

Als positive elektrode gebruikten wij in den aanvang een dikken draad van zuiver koper.

De kopersulfaatoplossing in de verschillende elementen bereidden wij door eerst een verzadigde oplossing te maken bij 15°.0 C. Daartoe werd zuiver kopersulfaat van MERCK (ijzervrij!) in water opgelost en ter verwijdering van sporen vrij zuur met koperhydroxyd gekookt. Na filtratie werd de oplossing afgekoeld en door enting met een kristal $CuSO_4$. 5 H_2O tot kristallisatie gebracht. Daarna werd het zout gedurende langen tijd (3 à 5 uren) bij 15°,0 C. met water in een thermostaat geschud, waarbij wij gebruik maakten van den schudtoestel van NOYES [2]). Alle thermometers, die wij bij dit onderzoek gebruikten, waren vergeleken met een normaalthermometer van de Physikalisch-technische Reichsanstalt te Charlottenburg.

Om te kontroleeren, of er inderdaad verzadiging was ingetreden, namen wij na 3 resp. na 5 uren proefjes der oplossing uit de schudflesschen en analyseerden deze vloeistoffen volgens het voorschrift van NEUMANN langs elektrolytischen weg [3]).

Zoo werd gevonden:

(5 uren) In 100 deelen water lossen op 19.22 deelen $CuSO_4$ (op anhydried berekend).

(3 uren) In 100 deelen water lossen op 19.28 deelen $CuSO_4$ (op anhydried berekend).

De zinksulfaatoplossingen werden bereid uit een oplossing, die in dezelfde thermostaat als de koperoplossingen bij 15°.0 C. verzadigd waren. Door weging werden de verschillende verdunningen gemaakt.

Het zinksulfaat reageerde niet met Kongorood; buitendien had hetzelfde preparaat dienst gedaan bij de samenstelling van CLARK-elementen, die volkomen juist bleken te zijn. Ter kontrole bepaalden wij nog de hoeveelheid $ZnSO_4$, die bij 15°.0 C. in de verzadigde oplossing aanwezig is. Daartoe werd een afgewogen hoeveelheid der oplossing op het waterbad in een platinaschaal afgedampt en het residu ($ZnSO_4$. 1 H_2O) gewogen [4]). Wij vonden op 100 gram water 50.94

---

[1]) COHEN, Zeitschr. für phys. Chemie **34**, 619 (1900), noot.

[2]) Zeitschr. für phys. Chemie **9**, 603 (1892).

[3]) NEUMANN, Analytische Elektrolyse der Metalle, (Halle 1897). Pag. 106.

Terloops zij er op gewezen, dat de cijfers, die men in de litteratuur voor de oplosbaarheid van kopersulfaat vindt opgegeven, onjuist zijn. Vergelijk: ERNST COHEN, Vorträge für Aerzte über physikalische Chemie (Leipzig 1901) pag. 70.

[4]) Zie CALLENDAR en BARNES, Proc. Royal Society 62, 147 (1897); ERNST COHEN, Zeitschrift für phys. Chemie 34, 181 (1900).

gram $ZnSO_4$ (als anhydried) terwijl vroegere bepalingen [1]) 50.88 hadden geleverd. Gaan wij uit van het cijfer 50.94, dan bevat de verzadigde oplossing bij 15°.0 C. 150.65 gram $ZnSO_4 . 7\ H_2O$ op 100 gram water. Op welke wijze Chaudier tot het cijfer 200 (zie tabel 1) is gekomen, kunnen wij niet inzien.

6. Metingen met Daniellelementen zijn vrij moeilijk, daar, indien de geringste hoeveelheid kopersulfaatoplossing, door diffusie met de zinkelektrode in aanraking komt, de E. M. K. van het systeem sterk verminderd wordt.

Zoo deelt Fleming mee, dat „the smallest deposit of copper upon the zinc, due to diffusion of the coppersalt into the zinc, is indicated by a marked depression, amounting to 2 or 3 percent", terwijl Wright (na langer diffusie) verlagingen tot 6 percent waarnam.

Na eenige voorproeven, waarbij wij de juistheid dezer mededeelingen zelf leerden kennen, konstrueerden wij voor de definitieve metingen het apparaatje, dat in fig. 1 (pag. 776) is voorgesteld.

Het bestaat uit drie buisjes A, B, C, (8 cm. hoog, binnendoorsnede 1.8 cm.) die door middel van verbindingsbuizen met elkaar in gemeenschap staan. In de buis $f_1 f_2$ is een glazen kraan met zeer wijde boring (5 a 6 mm.) ingeschakeld. In A brengt men het zinkamalgaam en smelt daarin den platinadraad Pt vast. Men vult nu A en B zoomede f_1 met de zinksulfaatoplossing, nadat de boring van de kraan met ontvette watten is gevuld. Deze watten wordt vooraf met dezelfde zinksulfaatoplossing, die in A en B gegoten wordt, gedrenkt. Terwijl de kraan gesloten blijft, wordt in C de verzadigde kopersulfaatoplossing gegoten; ook f_2 wordt daarmede gevuld. Nu sluit men het element met de kaoutschoukstoppen K_1 K_2 en K_3. Door K_3 is een dunne glazen buis gestoken, die onmiddellijk onder die stop eindigt. Door deze buis kan bij de meting de koperelektrode K in de oplossing gebracht worden. Het geheele toestelletje wordt nu zoo diep mogelijk in een thermostaat (15°.0 C.) gedompeld. Met behulp van het houten staafje GH kan men, zoo noodig, de kraan openen of sluiten,

Door de aanbrenging van het buisje B is aanraking van de zinkelektrode met de kopersulfaatoplossing geheel buitengesloten. Zelfs wanneer er een spoor kopersulfaat tengevolge van diffusie tot in het onderste gedeelte van B is gekomen (is de kopersulfaatoplossing lichter dan de zinksulfaatoplossing, dan drijft de eerste in B op de laatstgenoemde) vindt men toch nooit eenig spoor van koper in het

[1]) l.c. p. 182.

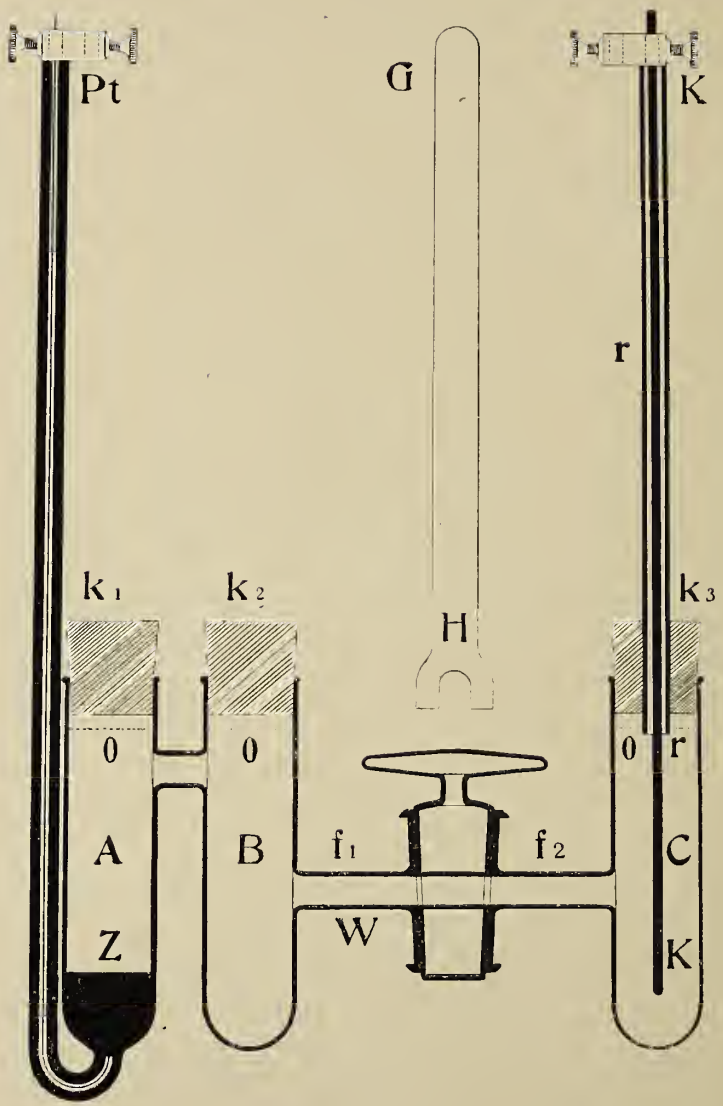


Fig 1.

buisje *A*. Bij de definitieve proeven duurden de metingen zoo kort, dat meestal zelfs in *B* geen koper was gediffundeerd.

7. Nadat door voorproeven was aangetoond, dat men de elementen niet kan reproduceeren, wanneer men gebruik maakt van koperelektroden, die met salpeterzuur zijn afgebeten, volgden wij later de aanwijzing van Wright en Fleming om de koperelektrode onmiddellijk voor de meting langs galvanischen weg te verkoperen.

Daartoe gebruikten wij het bad, dat OETTEL [1]) voor den kopercoulometer heeft beschreven. Na het verkoperen werd de elektrode met gedistilleerd water afgespoeld en met watten afgedroogd. Daarna werd ze onmiddellijk door 't buisje in het element gedompeld. Wij letten er steeds op, dat alleen het galvanisch verkoperde deel der elektrode met de oplossing in aanraking werd gebracht.

8. De E. M. K. der elementen werd volgens de kompensatiemethode van POGGENDORFF bepaald. Als werkelement gebruikten wij een accumulator (Deutsches Telegraphenelement), als normaalelement een WESTONelement, dat steeds in een thermostaat op 25°.0 C. werd gehouden.

In dezen thermostaat bevond zich tevens een CLARKnormaalelement, zoodat de normalen ook telkens met elkaar vergeleken konden worden.

De gebruikte rheostaten (2 rheostaten ieder van 11111.11 Ω HARTMANN en BRAUN) waren zorgvuldig met een derden rheostaat vergeleken, die door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt was geijkt.

9. De gang der metingen was als volgt: nadat een element met de bepaalde oplossingen was gevuld, werd het (zonder de koperelektrode) in den thermostaat van 15°.0 C. gebracht. Wanneer het de temperatuur had aangenomen, werd de koperelektrode uit het verkoperingsbad genomen en na op de beschreven wijze behandeld te zijn, door de buis in de oplossing gestoken. Nu werd de kraan geopend en de meting uitgevoerd. Deze duurde 1 à 2 minuten. Na sluiting van de kraan werd het element uit den thermostaat genomen. Daarna werd de oplossing in A op de aanwezigheid van koper onderzocht. Gelijk reeds boven is gezegd, werd nooit het geringste spoor koper in deze afdeeling gevonden.

10. Daar de metingen van ALDER WRIGHT, FLEMING en LORD RAYLEIGH [2]), die met DANIELLelementen met vrij gekoncentreerde zinksulfaatoplossingen werden uitgevoerd, bewezen hadden, dat de reproduktie van deze elementen op minder dan 1 millivolt bijkans onmogelijk is, en onze eigen ervaringen ons hadden doen zien, dat bij

[1]) Elektrochemische Uebungsaufgaben (Halle 1897) pag. 5. Steeds werden alle koperelektroden gedurende 10 minuten met dezelfde stroomsterkte (0.15 ampère) (resp. dichtheid) en bij dezelfde temperatuur verkoperd. Ook hebben wij nog beproefd met koperamalgaam te werken, doch dit leverde geen resultaten op. Vergelijk over koperamalgaam PETTENKOFER, DINGLER Polytechnisches Journal **109**, 444 (1848) en v. GERSHEIM. Ibid. **147**, 462 (1858).

[2]) Transactions of the Royal Society of London. Vol. **76**, 800 (1886).

elementen met verdunde zinksulfaatoplossingen veel grooter afwijkingen optreden, geven wij onze metingen slechts in millivolts, terwijl de gevolgde meetmethode de bepaling van tienden van millivolts (en minder) mogelijk maakte.

Aangezien CHAUDIER slechts ééne serie van metingen geeft, kunnen wij over de reproduceerbaarheid van zijne cellen niets zeggen. Volgens onze ervaringen echter heeft opgave van tienden van millivolts geen beteekenis. Of het mogelijk zou zijn met geheel luchtvrije oplossingen grooter nauwkeurigheid te bereiken, zullen wij hier niet verder nagaan [1]), daar wij de vraag, die hier beantwoord moest worden, ook bij de door ons bereikte nauwkeurigheid volledig kunnen beantwoorden.

11. Aleer wij tot de mededeeling onzer cijfers overgaan, willen wij er op wijzen, dat een element opgebouwd volgens het schema

Zink	water	kopersulfaatoplossing verzadigd bij 15°.0 C.	koper

praktisch niet tot de omkeerbare cellen gerekend kan worden.

Daarom hebben wij CHAUDIER's proef met dit element niet herhaald. Weet men, dat de elementen met zeer verdunde oplossingen reeds afwijkingen tot 6 millivolt geven, dan kan men van metingen met een element als het zooeven genoemde niet veel verwachten.

12. De onderstaande tabel bevat onze meetresultaten. Onder I en

TABEL II.

Grammen $ZnSO_4 . 7 H_2O$ op 100 gram water.	Elektromotorische kracht bij 15°.0 C. in Volt. (COMMELIN en COHEN).			Electromotorische kracht bij 15°.0 in Volt. (CHAUDIER).
	I	II	gemiddeld.	
$^1/_{12}$	1.143	1.149	1.146	1.1138
$^1/_6$	1.141	1.146	1.144	1.1151
$^1/_2$	1.135	1.134	1.135	1.1368
1	1.131	1.131	1.131	1.1331
2	1.125	1.124	1.125	1.1263
4	1.119	1.119	1.119	1.1249
6	1.116	1.116	1.116	1.1208
10.	1.112	1.112	1.112	1.1188
30	1.104	1.104	1.104	1.1054
150.65 (verzadigd).	1.081	1.081	1.081	1.0902 (200 verzadigd?)

[1]) Zie ook EBELING, WIED. Annalen, **30**, 530 (1887) en G. MEYER, ibid, **33**, 265 (1888).

II staan de waarden der E. M. K., die wij voor eenzelfde element in onafhankelijke proeven vonden Uit deze getallen kan men tevens zien, in hoeverre de bedoelde cellen gereproduceerd kunnen worden.

13. Uit deze tabel ziet men zonder meer, dan een maximale waarde der E. M. K. bij ongeveer $^1/_2$ gram $ZnSO_4 . 7 H_2O$ op 100 gram water, gelijk CHAUDIER haar meent gevonden te hebben, niet bestaat. Het verloop der waarden is in tegendeel in volkomen overeenstemming met de vergelijking, door NERNST gegeven; uit deze volgt immers bij stijging der zinksulfaatkoncentratie afname der E. M. K. Het is overbodig de anderen konclusies van CHAUDIER nader te bespreken, daar deze op het besproken getallenmateriaal bernsten.

Utrecht, April 1903.

Scheikunde. — De Heer LOBRY DE BRUYN biedt, namens den Heer J. W. DITO, eene mededeeling aan over: *„De inwerking van phosphorus op hydrazine."*

In het laatste N°. der Berichte [1]), deelt R. SCHENCK in een arbeid over phosphorus meerdere waarnemingen mede, welke zich geheel aansluiten aan die welke ik vroeger reeds heb aangekondigd [2]) en in den loop van 1900 en 1901 heb uitgevoerd, maar waarvan de publicatie is uitgesteld met het oog op andere nog niet geëindigde studiën.

Reeds in 1895 [3]) en ook later [4]) heeft LOBRY DE BRUYN, bij zijn onderzoekingen over het hydrazine, waargenomen dat gele phosphorus in aanraking met waterig hydrazine de laatste oplossing eerst geel daarna donkerbruin en zwart kleurt. Na eenigen tijd scheidden zich bruinzwarte amorphe vlokken af. Ik heb nu, zooals opgemerkt, voor eenige jaren deze reactie aan een nader onderzoek onderworpen en haar, zoowel voor hydrazine met water gemengd als voor het watervrij hydrazine, bestudeerd.

I. Indien men in luchtledig gemaakte buizen gele phosphorus (16 gr. = 6 at.) en 5 c.c.m. eener geconcentreerde waterige oplossing van hydrazine van 90 % (= 1 mol.) langen tijd (1 à 2 maanden)

[1]) Ber. **36**. 979.
[2]) Recueil **18**. 297. (1899).
[3]) Recueil **14**. 87.
[4]) Recueil **15**. 183.

met elkaar bij gewone temperatuur in contact laat, wordt de geheele inhoud vast tot een zwarte amorphe massa waarin eene witte goed gekristalliseerde stof is verspreid. Bij 't openen van de buizen blijkt eene groote hoeveelheid phosphorwaterstofgas aanwezig te zijn. Daar bij voorloopige proeven gebleken was dat de zwarte stof niet, de witte echter wel, in absoluten alcohol oplosbaar was, werden de buizen zonder dat de lucht kon toetreden, met absoluten alcohol gevuld en de zwarte stof na 't oplossen der witte kristallen met absoluten alcohol herhaaldelijk uitgewasschen en boven zwavelzuur in 't luchtledige gedroogd.

Het bij verdamping van den alcohol terugblijvend kristallijne product was buitengewoon hygroscopisch. De analyse stemde het best met de opvatting overeen dat het phosphorigzuur hydrazine was Gev. 30.4% P en 12.3% N (dit laatste in den nitrometer met behulp van vanadiumzuur bepaald) [1]). Heeft de stof bij de verschillende manipulaties, niettegenstaande de noodige voorzorgen, toch vrijveel vocht aangetrokken, dan is de mogelijkheid niet uitgesloten dat zij onderphosphorigzuur hydrazine is [2]).

De zwarte amorphe stof is onoplosbaar in alcohol, aether en zwavelkoolstof, zij is vrij van overmaat aan gelen phosphorus. Zij riekt naar phosphorwaterstof; bij 't staan aan de lucht wordt zij vochtig en de zwarte kleur maakt plaats voor een gele. Zij bevat hydrazine chemisch gebonden daar bij destillatie met verdunde natron, naast een weinig phosphorwaterstof, hydrazine ontstaat dat kon worden overgedestilleerd en hetwelk o. a. door zijn dibenzaldehyd-derivaat (benzalizin), sm. pt. 93°, werd geïdentificeerd.

De zwarte stof wordt door verdund salpeterzuur heftig aangegrepen, evenzoo door broomwater. Bij verwarming op 100° in een drogen waterstofstroom vindt voortdurend gewichtsverlies plaats, terwijl de kleur van zwart in rood overgaat.

Bij behandeling met verdunde zuren gedraagt zij zich geheel en al als het door Schenck uit zijn rooden phosphorus en ammoniak verkregen product [3]). Het gaat namelijk over in een lichtrood amorph poeder, terwijl in de oplossing het hydrazine als zout aanwezig blijkt. Het roode poeder gelijkt in uiterlijk op rooden phosphor, onderscheidt zich daarvan echter door een meer oranje tint en door zijn gedrag

[1]) Hoffmann en Küspert Ber. **31.** 64.

[2]) Sabanejeff, Z. anorg. Ch. **20.** 21. (1899).

[3]) Dat ook uit vloeibaar ammoniak en witte phosphorus zwarte verbindingen ontstaan is gebleken uit onderzoekingen van Gore, Proc. Roy. Soc. **21.** 140. (1872), Franklin en Kraus, Amer. Ch. J. **20.** 820. (1898), en Hugot, Ann. Chim. Phys. **21.** 28. (1900).

tegenover alkaliën. Ammoniak en verdunde kali of natron geven n.m. zwarte producten, die echter bij 't uitwasschen langzamerhand hun zwak gebonden alkali geheel verliezen onder terugvorming van de roode, alkalivrije stof. Deze laatste gedraagt zich dus als een zwak zuur dat zwarte alkalizouten geeft, welke hydrolytisch gemakkelijk worden ontleed.

Sterke alkaliën werken op de roode stof heftig in onder ontwikkeling van phosphorwaterstof en vorming van onderphosphorigzuurzout.

Bij de analyse van het zwarte en het roode lichaam werd de phosphorus zoowel bepaald door middel van verdund salpeterzuur (in toegesmolten buizen) als met behulp van broomwater. De stikstofbepaling werd uitgevoerd volumetrisch, met broomwater in een stroom koolzuur; de waterstof eindelijk door elementairanalyse.

Gevonden werd gemidd. 45.9% P, 19,8% N en 5.5% H te zamen 71,2%, de rest moet wel als zuurstof worden opgevat.

De roode verbinding was stikstofvrij, zoodat het zwarte produkt het hydrazinederivaat van het roode blijkt te zijn.

Het in den luchtledigen exsiccator gedroogd produkt bevatte 91.7% P en 1.1% H [1]).

2. Indien men in een luchtledige buis overmaat van gelen phosphorus met het vrije hydrazine N_2H_4 in aanraking brengt, treedt eveneens (echter sneller dan bij het waterhoudende) de vorming op eener zwarte amorphe stof, in uiterlijk geheel overeenkomend met die uit het waterhoudende ontstaan. Een wit zout kan natuurlijk zich niet vormen; ook treedt slechts geringe spanning op en ook geen of bijna geen phosphorwaterstof. Dit gas dankte dus in de proeven met het waterig hydrazine, evenals het phosphorigzuur-hydrazine, zijn ontstaan aan de bekende reactie tusschen phosphorus en een base.

De zwarte stof werd met zwavelkoolstof en alcohol gewasschen en in een luchtledigen exsiccator gedroogd. Blijkbaar heeft het bij deze operatie zuurstof opgenomen. De analyse toch gaf een deficit van ± 13 %. Gevonden werd: 78.5 % P, 1.9 % H en 6.5 % N.

Bij behandeling met verdunde zuren ontstond weer een roode stof, in uiterlijk en eigenschappen geheel overeenkomende met de reeds beschrevene en van gelijk gehalte aan phosphor. [gev. gemidd. 92 %]. In 't zuur is hydrazine overgegaan.

3. Uit het voorafgaande volgt dat stoffen geheel analoog aan die welke uit Schenck's (onzuiveren) rooden phosphorus en ammoniak worden geboren, zich direct vormen uit hydrazine en gelen phosphor.

---

[1]) Dit getal zal door de gevolgde methode (elementairanalyse) zeker te hoog zijn.

Blijkbaar zijn de zwarte verbindingen, die uit waterhoudend en watervrij hydrazine ontstaan, verschillend; haar onderzoek blijft echter, wegens den amorphen toestand waarin zij verkeeren en 't ontbreken van eenig kriterium van zuiverheid, gevoegd bij hare onbestendigheid tegenover uitwaschvloeistoffen, zeer onzeker. Dat het uit beide door zuren gevormd oranje-rood produkt een zwak zuur is, uit phosphorus, waterstof (en zuurstof?) bestaande, is wel zeker.

Het hydrazine is dus in staat, evenals aan zwavel, ook aan phosphorus direct waterstof af te staan.

Organ. chem. Lab. d. Univ. *Amsterdam*, April 1903.

Wiskunde. — De Heer KLUYVER biedt eene mededeeling aan over: *„Eene analytische uitdrukking voor den grootsten gemeenen deeler van twee geheele getallen."*

In deze mededeeling wordt beoogd zekere functies z van twee bestaanbare verandelijken x en y samen te stellen, die voor positieve en geheele waarden dezer veranderlijken gelijk worden aan den grootsten gemeenen deeler van x en y. Eene zeer eenvoudige oplossing wordt als volgt verkregen. Noem $[u]$ het geheel gedeelte van het getal u en beschouw de rekenkundige, ondoorloopende functie

$$P(u) = u - [u] - \frac{1}{2}.$$

Voor eenig geheel n hebben wij

$$P(u + n) = P(u), \qquad P(u + 0) = -\frac{1}{2}, \qquad P(n - 0) = +\frac{1}{2}.$$

Wij zullen nemen

$$P(n) = P(n - 0) = +\frac{1}{2}$$

en dientengevolge

$$[n] = [n - 0] = n - 1.$$

Uitgezonderd voor geheele waarden van u, geldt de bekende betrekking

$$P(u) = -2 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin 2\pi n u}{2\pi n}$$

en hieruit leiden wij af de identieke vergelijking

$$\sum_{\mu=0}^{\mu=\alpha-1} P\left(u + \frac{\mu}{\alpha}\right) = \sum_{\mu=0}^{\mu=\alpha-1} P\left(u + \frac{\mu\beta}{\alpha}\right) = P(\alpha u),$$

waar α en β zijn onderling ondeelbare geheelen. Dat deze identiteit

ook blijft doorgaan voor geheele waarden van u, is gemakkelijk na te gaan. Door de vergelijking

$$z = 2 \sum_{\mu=0}^{\mu=[x]} P\left(\frac{\mu y}{x}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

is eene ondoorloopende functie der veranderlijken x en y bepaald. Wij kunnen deze functie beschouwen als eene eerste oplossing van het gestelde vraagstuk. Want als x en y geheelen worden, bijv. $x = \alpha D$, $y = \beta D$, waar α en β onderling ondeelbaar zijn, hebben wij

$$z = 2 \sum_{\mu=0}^{\mu=\alpha D-1} P\left(\frac{\mu y}{x}\right) = 2 D \sum_{\mu=0}^{\mu=\alpha-1} P\left(\frac{\mu}{\alpha}\right) = 2 D P(0) = D.$$

In een eenigszins anderen vorm wordt deze uitkomst gevonden in eene verhandeling van STERN [1]). Eene geheele groep van functies van de verlangde soort kan men geheel op dezelfde wijze afleiden. Wij hebben slechts op te merken, dat de functie

$$F_s(u) = \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\cos 2 \pi n u}{n^s}, \quad (s > 1)$$

de fundamenteele betrekking

$$\sum_{\mu=0}^{\mu=\alpha-1} F_s\left(u + \frac{\mu}{\alpha}\right) = \sum_{\mu=0}^{\mu=\alpha-1} F_s\left(u + \frac{\mu\beta}{\alpha}\right) = \alpha^{1-s} F_s(\alpha u),$$

waarin α en β weder onderling ondeelbaar zijn, bevredigt. Derhalve als wij stellen

$$F_s(0)\, z^s = x^{s-1} \sum_{\mu=0}^{\mu=[x]} F_s\left(\frac{\mu y}{x}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

verkrijgen wij voor $x = \alpha D$, $y = \beta D$

$$F_s(0)\, z^s = \alpha^{s-1} D^{s-1} \sum_{\mu=0}^{\mu=\alpha D-1} F_s\left(\frac{\mu\beta}{\alpha}\right) = \alpha^{s-1} D^s \sum_{\mu=0}^{\mu=\alpha-1} F_s\left(\frac{\mu\beta}{\alpha}\right) = D_s F_s(0),$$

dat is

$$z = D.$$

In de functionale betrekking (II) is de term $F\left(\frac{\mu y}{x}\right)$ niet gemakkelijk te berekenen, daarom kan men de reeks $F_s(u)$ geschikt vervangen door de laatste der beide reeksen

$$g_{2k-1}(u) = 2(-1)^k \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin 2 \pi n u}{(2 \pi n)^{2k-1}},$$

$$g_{2k}(u) = 2(-1)^{k-1} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\cos 2 \pi n u}{(2 \pi n)^{2k}}.$$

---

[1]) „Zur Theorie der Function $E(x)$." Journal f. Math., 102, p. 9.

Inderdaad, als wij met $f_m(u)$ aanduiden den m^{den}-veelterm van BERNOULLI

$$\frac{u^{m+1}}{(m+1)!} - \frac{1}{2}\cdot\frac{u^m}{m!} + \frac{B_1}{2!}\cdot\frac{u^{m-1}}{(m-1)!} - \frac{B_2}{4!}\cdot\frac{u^{m-3}}{(m-3)!} + \ldots\ldots,$$

is de reeks $g_m(u)$ identiek met $f'_m(u)$ voor alle u tusschen nul en één. Derhalve zal, wat u ook moge zijn, de reeks $g_m(u)$ altijd opgevat kunnen worden als een veelterm van den m^{den}-graad in $u - [u]$, zoodat als men in (II) $F_s(u)$ vervangt door $g_{2k}(u)$ en men dus schrijft

$$(-1)^{k-1}\frac{B_k}{2k!}z^{2k} = x^{2k-1}\sum_{\mu=0}^{\mu=\lceil x\rceil} g_{2k}\left(\frac{\mu y}{x}\right), \quad \ldots\ldots \quad \text{(III)}$$

de aldus bepaalde functie z, algebraïsch in x en y is uitgedrukt. Maar even goed als in de vergelijkingen (I) en (II) is z in vergelijking (III) nog ondoorloopend voor geheele waarden van x. Door eene geringe wijziging is het mogelijk deze ondoorloopendheden te doen verdwijnen. Zonder de waarde van z voor geheele waarden van x en y te veranderen, kunnen wij in plaats van (III) schrijven

$$(-1)^{k-1}\frac{B_k}{2k!}z^{2k} = x^{2k-1}\left\{\sum_{\mu=1}^{\mu=\lceil x\rceil} g_{2k}\left(\frac{\mu y}{x}\right) + \frac{1}{2}g_{2k}(0) + g_{2k}(y)\,P(x)\right\} \quad \text{(IV)}$$

en de functie z is overal doorloopend geworden. Hetzelfde echter is niet waar voor de gedeeltelijke afgeleiden van z naar x en naar y, buitendien is er evenals in de vergelijkingen (I) en (II) een gebrek aan symmetrie. Door x en y te verwisselen, verandert de waarde van z.

Tot zekere hoogte is aan deze nadeelen te gemoet te komen. De bewerking van het integreeren heft in het algemeen eindige ondoorloopendheden op, en behalve dat kan door die bewerking symmetrie worden ingevoerd. En inderdaad eene passende uitdrukking voor z in den vorm van eene bepaalde integraal kan worden aangegeven.

Wij beschouwen de functie z, bepaald door

$$\frac{B_k}{2k!}z^{2k} = x^k y^k \int_0^1 g_k(xu)\,g_k(yu)\,du. \quad \ldots\ldots \quad \text{(V)}$$

Nu hangt z symmetrisch af van x en van y en is zonder uitzondering doorloopend. De functie heeft doorloopende afgeleiden; wij kunnen z $k-1$ malen naar x, $k-1$ naar y differentieeren, hetzij afzonderlijk of achtereenvolgend, alvorens de afgeleiden hare doorloopendheid verliezen, zoodat als men k grooter en grooter neemt, het gedrag van z meer en meer nadert tot dat van eene analytische functie van twee bestaanbare veranderlijken.

Wij substitueeren weder in (V) $x = \alpha D$, $y = \beta D$ en daar de goniometrische reeksen $g_k(xu)$, $g_k(yu)$ absoluut convergent zijn, (in de onderstelling $k > 1$) kan men term voor term vermenigvuldigen en de gedeeltelijke produkten integreeren.

Maar een van nul verschillend bedrag wordt na de integratie geleverd alleen door die gedeeltelijke producten

$$\begin{matrix} sin \\ cos \end{matrix} 2\pi h\alpha Du \quad \begin{matrix} sin \\ cos \end{matrix} 2\pi l\beta Du,$$

waarin wij hebben

$$h = g\beta \quad , \quad l = g\alpha,$$

derhalve vinden wij

$$\frac{B_k}{2k!} z^{2k} = \frac{4D^{2k}}{(2\pi)^{2k}} \cdot \frac{1}{2} \sum_{g=1}^{g=\infty} \frac{1}{g^{2k}} = \frac{B_k}{2k!} D^{2k}$$

en dus alsvoren

$$z = D.$$

Had men geïntegreerd het product $g_m(xu)\, g_n(yu)$, waarin $m + n$ even, in plaats van $g_m(xu)\, g_m(yu)$, dan zou men eene soortgelijke uitkomst hebben gevonden, alleen de symmetrie zou verloren zijn gegaan.

Wij kunnen opmerken, dat de z in vergelijking (V) nog altijd is eene algebraïsche functie. Want bedenkende dat

$$\frac{d}{du} g_k(u) = g_{k-1}(u),$$

$$g_1(u) = P(u),$$

leiden wij door herhaalde gedeeltelijke integratie af

$$\frac{B_k}{2k!} z^{2k} = \sum_{\nu=0}^{\nu=k-2} (-1)^\nu x^{k+\nu} y^{k-1-\nu} g_{k-\nu}(x)\, g_{k+\nu+1}(y) +$$

$$+ (-1)^{k-1} x^{2k-1} \{ g_1(xu)\, g_{2k}(yu) \}_{u=0}^{u=1} + (-1)^k \frac{x^{2k}}{y} g_{2k+1}(y),$$

of eindelijk

$$\frac{B_k}{2k!} z^{2k} = \sum_{\nu=0}^{\nu=k-2} (-1)^\nu x^{k+\nu} y^{k-1-\nu} g_{k-\nu}(x)\, g_{k+\nu+1}(y) +$$

$$+ (-1)^k \frac{x^{2k}}{y} g_{2k+1}(y) + (-1)^{k-1} x^{2k-1} \left\{ \sum_{\mu=1}^{\mu=\lceil x \rceil} g_{2k}\left(\frac{\mu y}{x}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} g_{2k}(0) + g_{2k}(y)\, P(x) \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \text{(VI)}$$

Uit deze vergelijking besluiten wij, dat het produkt $z^{2k} xy$ is eene geheele rationale functie van x en y van den graad $4k + 2$, en in het algemeen gesproken stelt die vergelijking voor een oppervlak S

van dien graad. Maar men heeft in het oog te houden, dat in werkelijkheid dit oppervlak S is samengesteld uit een oneindig aantal gedeeltelijke oppervlakken, die elkander meer of minder nauw aanraken volgens een stelsel van vlakke krommen C. En inderdaad, hoe grooter het getal k wordt gekozen, des te nauwer zal de aanraking van de gedeeltelijke oppervlakken zijn. De vergelijking (VI) bevat de vergelijkingen van al deze gedeeltelijke oppervlakken, maar elk van hen heeft eene bepaalde vergelijking, waarvan de coëfficiënten zijn samengesteld uit de geheelen

$$[x], [y] \text{ en } \left[\frac{\mu y}{x}\right] \quad , \quad (\mu = 1, 2, 3), \ . \ . \ . \ [x].$$

Daarom gaat men van het eene gedeeltelijke oppervlak op een naastliggend over, overal waar ten minste één dezer geheele getallen met één toeneemt. Daaruit blijkt, dat de projecties op het xy-vlak der kromme C tot twee verschillende groepen behooren. Tot de eerste behooren de rechte lijnen $x = n$, $y = n$, die het xy-vlak regelmatig in vierkanten met de zijde één verdeelen. De tweede groep wordt gevormd door rechte lijnen, uitgaande van de hoekpunten dezer vierkanten, en die, zoo zij verlengd werden, door den oorsprong zouden gaan. Het aantal dezer lijnen, die haar beginpunt hebben binnen een vierkant, begrensd door de x-as, de y-as en door de lijnen $x = n$, $y = n$ blijkt te zijn $2\Sigma\varphi(n)$ [1]), dat is dooreengenomen gelijk aan $\frac{6}{\pi} n^2$. Daarom zullen dus de gedeeltelijke oppervlakken, die ver van den oorsprong verwijderd zijn, ten slotte de gedaante aannemen van oneindig smalle strookjes, wier lengte afwisselt tusschen 1 en 1/2.

Ten einde den graad van het oppervlak S zooveel mogelijk te verlagen, moet men nemen $k = 1$ en wij hebben volgens (V) en (VI)

$$\frac{1}{12} z^2 = xy \int_0^1 P(xu) P(yu) du = x \left\{ \sum_{\mu=1}^{\mu=[x]} g_2\left(\frac{\mu y}{x}\right) + \frac{1}{2} g_2(0) + g_2(y) P(x) \right\} - \frac{x^2}{y} g_3(y).$$

Vergelijking met (IV) maakt het duidelijk, dat voor geheele waarden van x en yz nog altijd gelijk wordt aan den grootsten gemeenen deeler. Het oppervlak S is van den 6^{den} graad, de gedeeltelijke oppervlakken hangen nog overal samen, maar in dit geval raken zij elkaar langs de krommen C niet meer.

---

[1]) Met $\varphi(n)$ is bedoeld het aantal getallen kleiner dan n en ondeelbaar met n.

Natuurkunde. — De Heer LORENTZ biedt eene mededeeling aan: *„Het emissie- en het absorptievermogen der metalen in het geval van groote golflengten."*

§ 1. HAGEN en RUBENS hebben door hunne laatste onderzoekingen over het terugkaatsend vermogen der metalen [1]) aangetoond dat men van de eigenschappen dezer lichamen tegenover stralen van groote golflengte rekenschap kan geven, wanneer men de voortplanting der electrische trillingen door middel van dezelfde vergelijkingen beschrijft, die voor langzaam veranderlijke stroomen gelden, en die geene andere physische constante van het metaal dan het geleidingsvermogen bevatten. Daarmit blijkt dat de voorstellingen der electronentheorie, die een inzicht hebben gegeven in het mechanisme der electriciteitsbeweging, ook voldoende zijn om een bevredigend beeld op te leveren van de absorptie der stralen. Zooals men weet zijn die voorstellingen vooral door RIECKE [2]) en DRUDE [3]) ontwikkeld en komen zij hierop neer dat in elk metaal vrije electronen aanwezig zijn, die zich met eene van de temperatuur afhankelijke snelheid op eene dergelijke wijze bewegen als de molekulen van een gas of als de vrije ionen in een electrolyt. Men kan zich verbeelden dat elk elektroon bij deze „warmtebeweging" in rechte lijn voortvliegt tot het tegen een metaalatoom botst; de geheele baan is derhalve eene onregelmatige zigzagvormige lijn en, zoolang er geene oorzaak is, die teweeg brengt dat de talllooze electronen zich iets meer naar de eene dan naar de andere zijde bewegen, zal men mogen aannemen dat door een willekeurig vlak evenveel electronen naar den eenen als naar den anderen kant gaan. Anders wordt het, zoodra eene electrische kracht in het spel komt. Deze zal de beweging der electronen naar de eene zijde boven die naar de andere zijde begunstigen, en in dit meerdere voorkomen der bewegingen naar een bepaalden kant bestaat dan juist de „electrische stroom."

Wanneer de door de wet van KIRCHHOFF gevorderde betrekking tusschen het emissievermogen en het absorptievermogen van een lichaam bestaan zal, moet het mechanisme dat bij de uitstraling in het spel is, hetzelfde zijn als het mechanisme waaraan het opslorpingsvermogen is toe te schrijven. Derhalve rijst de vraag of men — altijd voor het geval van groote golfflengten — van de emissie van een metaal rekenschap kan geven door zich voor te stellen dat dit

[1]) HAGEN en RUBENS, Berliner Sitzungsberichte, 1903, p. 269; Berichte d. deutschen phys. Gesellsch., 1903, p. 145.

[2]) RIECKE, Wied. Ann., Bd. 66, p. 353, 1898.

[3]) DRUDE, Drude's Ann., Bd. 1, p. 566, 1900.

electronen bevat, die op de bovengenoemde wijze heen en weer vliegen, zonder te denken aan eigenlijk gezegde „vibratoren" met eigen trillingen van bepaalde perioden.

Ik wensch in deze mededeeling te doen zien dat dit inderdaad mogelijk is. Wij zullen, van het aangegeven denkbeeld uitgaande, het emissievermogen van een metaal berekenen, en de verhouding van dit vermogen en het absorptievermogen opmaken. Het zal blijken dat deze verhouding onafhankelijk is van de waarde der grootheden, waardoor het eene metaal zich van het andere onderscheidt. Gedachtig aan de wet van KIRCHHOFF zullen wij de verkregen uitkomst ook mogen beschouwen als de verhouding tusschen het emissie- en het absorptievermogen van een willekeurig gekozen voorwerp, of als het emissievermogen van een volkomen zwart lichaam; wij zullen zien dat de verhouding afhangt van eene constante grootheid, waarvan de physische beteekenis uit onze beschouwingen zal blijken.

§ 2. Zooals men weet hangt de zooeven genoemde verhouding ten nauwste samen met de dichtheid der stralingsenergie in eene ruimte die besloten is tusschen volkomen zwarte wanden van overal dezelfde absolute temperatuur T. Ontbindt men den daarin bestaanden bewegingstoestand in stralen, elk van eene bepaalde golflengte, dan kan men voor het arbeidsvermogen per volume-eenheid, in zoo ver het behoort bij stralen met golflengten tusschen λ en $\lambda + d\lambda$, schrijven

$$F(\lambda, T)\, d\lambda.$$

Volgens de door thermodynamische beschouwingen verkregen wetten van BOLTZMANN en WIEN neemt deze uitdrukking den vorm

$$\frac{1}{\lambda^5} f(\lambda T)\, d\lambda \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

aan, waarin $f(\lambda T)$ eene functie van het product λT is. PLANCK [1]) heeft getracht deze functie nader te bepalen. Hij vindt voor de uitdrukking (1) den vorm

$$\frac{8\pi c h}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda T}} - 1}\, d\lambda, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

waarin c de snelheid van het licht voorstelt, terwijl h en k twee universeele constanten zijn.

De theorie van PLANCK berust op de voorstelling dat elk ponderabel lichaam een groot aantal electromagnetische vibratoren of „resonatoren" bevat, elk met zijn eigen trillingstijd. Voor een systeem

[1]) PLANCK, Drude's Ann., Bd. 1, p. 69, 1900; Bd. 4, p.p. 553 en 564, 1901.

dat uit zoodanig ponderabel lichaam en aether is samengesteld wordt eensdeels het statistisch evenwicht tusschen de trillingen der resonatoren en den stralingstoestand in den aether, anderendeels dat tusschen de resonatoren en de gewone warmtebeweging van de andere deeltjes (molekulen) der ponderabele stof beschouwd. Het eerste kan met behulp van de electromagnetische vergelijkingen gedaan worden. Bij de behandeling van het tweede vraagstuk tracht PLANCK niet na te gaan op welke wijze eene uitwisseling van energie tusschen de molekulen en de resonatoren kan plaats hebben; hij slaat een anderen weg in. Zoo heeft hij in eene zijner verhandelingen de formule afgeleid door te onderzoeken welke verdeeling van het arbeidsvermogen tusschen de beide stelsels de meest waarschijnlijke moet worden geacht. Ik zal hier over de opvatting die PLANCK bij de invoering van het begrip waarschijnlijkheid volgt (en die niet de eenig mogelijke is) niet uitweiden, maar alleen vermelden dat een cardinaal punt in zijn theorie dit is, dat de resonatoren ondersteld worden bij de verdeeling van het arbeidsvermogen geene voor oneindig kleine verandering vatbare hoeveelheid daarvan te kunnen ontvangen, maar de energie alleen te kunnen opnemen en afstaan bij zekere eindige afgepaste hoeveelheden, zoodat een resonator niet anders kan hebben dan een geheel aantal van zulke „energie-eenheden". De grootte van deze porties die aan een resonator kunnen worden toebedeeld wordt nu nog afhankelijk van de frequentie n der eigen trillingen van den resonator gesteld: PLANCK schrijft er nl. voor $\frac{hn}{2\pi}$.

Terwijl de constante h op deze wijze wordt ingevoerd, is de physische beteekenis van k deze, dat $\frac{3}{2}kT$ de gemiddelde kinetische energie van een molekuul, een gasmolekuul b.v., bij de temperatuur T is.

Het bovenstaande moge voldoende zijn om te doen zien dat het onderzoek van PLANCK, tot hoe opmerkelijke uitkomst het ook moge geleid hebben, verdere pogingen om het mechanisme der verschijnselen te doorgronden geenszins overbodig maakt.

Dat de poging waarvan ik thans de uitkomst zal mededeelen, nog slechts een eerste stap is, behoeft nauwelijks te worden gezegd; immers, al mijne beschouwingen gelden alleen voor zeer groote golflengten. Wij kunnen derhalve op zijn best verwachten voor dit geval den vorm der in (1) voorkomende functie te leeren kennen.

§ 3. Daar de verhouding van het emissie- en het absorptievermogen toch onafhankelijk wordt van de grootte en den stand van

het beschouwde lichaam, mogen wij de omstandigheden zoo kiezen dat de berekeningen zooveel mogelijk vergemakkelijkt worden. Ik zal daarom eene plaat met evenwijdige zijvlakken beschouwen, van zoo kleine dikte Δ dat de absorptie evenredig daarmede mag worden gesteld en dat mag worden afgezien van de opslorping die de door de achterste helft uitgezonden stralen in de voorste helft ondergaan. Verder zal ik mij bepalen tot de absorptie van loodrecht invallende stralen, en ook alleen de uitstraling in richtingen die oneindig weinig van de normaal afwijken beschouwen.

Zij nu σ het geleidingsvermogen van het metaal, dat wil zeggen de vaste verhouding tusschen den electrischen stroom en de electrische kracht, waarbij wij ons deze laatste grootheden uitgedrukt denken in de gewijzigde electrostatische eenheden die ik onlangs heb ingevoerd [1]). Dan vindt men voor het absorptievermogen der plaat, d. w. z. voor den coefficiënt waarmede men het arbeidsvermogen van loodrecht invallende stralen moet vermenigvuldigen om het geabsorbeerde arbeidsvermogen te verkrijgen [2])

$$A = \frac{\sigma}{c}\Delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Voor σ zullen wij hierin de waarde substitueeren, die uit de theorie van DRUDE volgt. Stel, dat het metaal verschillende soorten van vrije electronen bevat, die wij als de 1ste, 2de, 3de soort, enz. zullen onderscheiden, en nemen wij aan dat alle electronen derzelfde soort eene zelfde lading en eene zelfde snelheid der warmtebeweging of „moleculaire" snelheid hebben, alsmede eene zelfde gemiddelde vrije weglengte tusschen twee op elkander volgende botsingen met metaaldeeltjes.

Laat de ladingen voor de verschillende soorten van electronen zijn: e_1, e_2, enz.; de molekulaire snelheden u_1, u_2, . . .; de gemiddelde weglengten l_1, l_2, . . . en laat de volume-eenheid van het metaal N_1 electronen der eerste soort, N_2 electronen der tweede soort, enz. bevatten. Nemen wij eindelijk met DRUDE aan dat, voor elke soort, de gemiddelde kinetische energie van een electroon even groot is als die van een gasmolekuul bij dezelfde temperatuur; wij kunnen dan voor die energie bij de absolute temperatuur T schrijven αT, waarin α eene constante is. Volgens DRUDE is nu [3])

$$\sigma = \frac{1}{4\alpha T}(e_1^2 N_1 l_1 u_1 + e_2^2 N_2 l_2 u_2 + \ldots .), \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

---

[1]) LORENTZ, Zittingsverslag Afd. Natuurk. Akad. Amsterdam, Deel 11, p. 729, 1903.

[2]) Zie § 12. Bezigt men electromagnetische eenheden, dan wordt deze formule

$$A = 4\pi c\sigma\Delta.$$

[3]) DRUDE, l. c., p. 576. Deze formule verandert niet door de invoering van onze nieuwe eenheden.

zoodat (3) overgaat in

$$A = \frac{1}{4\,a\,c\,T}(e_1^{\,2}\,N_1\,l_1\,u_1 + e_2^{\,2}\,N_2\,l_2\,u_2 + \ldots.)\,\Delta. \quad . \quad . \quad (5)$$

Ik doe hierbij opmerken dat bij de afleiding der formule (4) ondersteld is dat een electroon, terwijl eene zekere electrische kracht op het metaal werkt, vele botsingen met metaaldeeltjes ondergaat, en dat dus, wanneer men die formule aanneemt, de absorptie alleen dan uit de waarde van σ zal kunnen worden berekend, wanneer de tijd tusschen twee achtereenvolgende botsingen veel kleiner is dan de trillingstijd. Deze onderstelling, waarvoor dus de uitkomsten van HAGEN en RUBENS pleiten, zal ook in het vervolg worden aangenomen.

§ 4. Wij zullen thans tot de uitstraling overgaan. Uit de grondvergelijkingen der electronentheorie volgt dat van een electroon, zoodra de snelheid daarvan in grootte of richting gewijzigd wordt, eene evenwichtsverstoring uitgaat, die zich tot steeds grootere afstanden in den omringenden aether uitbreidt. De electronen die in het metaal langs zigzag-lijnen heen en weer vliegen moeten derhalve, juist omdat telkens bij de botsingen tegen de metaaldeeltjes hunne beweging veranderd wordt, middelpunten van uitstraling worden. Wij zullen het bedrag der energie berekenen, die door een bepaald deel ω van het voorvlak van het plaatje heen wordt uitgestraald, en die dus afkomstig is van de electronen, in een volume $\omega\Delta$ van het metaal aanwezig.

Zij O een punt van het beschouwde deel van het voorvlak, OP de daarin naar de buitenzijde opgerichte normaal en P een punt dezer lijn, waarvan de afstand r tot O zeer groot is in vergelijking met de afmetingen van ω. In het punt P denken wij ons een vlakte-element ω', loodrecht op OP staande; het is de energiestraling door dat element die wij wenschen te berekenen. Het punt O kiezen wij tot oorsprong van coördinaten en de lijn OP tot z-as.

De componenten der snelheid van een electroon stellen wij door u_x, u_y, u_z, en dus de componenten der versnelling door $\frac{du_x}{dt}$, $\frac{du_y}{dt}$, $\frac{du_z}{dt}$ voor.

Heeft nu een electroon met de lading e, dat zich op den tijd t in het punt O bevindt, op dat oogenblik deze versnellingen, dan bestaat dien ten gevolge op den tijd $t + \frac{r}{c}$ in het punt P eene dielectrische verplaatsing met de componenten [1])

[1]) Het bewijs hiervoor zal ik mededeelen in een volgend gedeelte mijner „Bijdragen tot de electronen-theorie".

$$-\frac{e}{4\pi c^2 r}\frac{du_x}{dt}, \quad -\frac{e}{4\pi c^2 r}\frac{du_y}{dt}, \quad 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Deze uitdrukkingen, waarvan wij voorloopig alleen de eerste gebruiken, mogen wij wegens de groote lengte die wij aan den afstand OP toekennen, ook op een electroon toepassen, dat niet in O, maar in een ander punt van het beschouwde deel van het plaatje ligt. Daaruit volgt voor de geheele dielectrische verplaatsing in P op den tijd $t + \frac{r}{c}$

$$\mathfrak{d}_x = -\frac{1}{4\pi c^2 r}\Sigma\, e\frac{du_x}{dt}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

waarin de som zich uitstrekt over alle electronen die zich op den tijd t in het beschouwde deel bevinden.

Met deze waarde van $\mathfrak{d}_x$ gaat eene magnetische kracht van dezelfde numerieke grootte gepaard en een energiestroom door het element ω' heen, van het plaatje af, die per tijdseenheid

$$c\,\mathfrak{d}_x^2 \,.\, \omega' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

bedraagt.

§ 5. Het is voor ons doel noodig, de geheele emissie in stralen van verschillende golflengten te ontbinden, en de energie (8) op overeenkomstige wijze te splitsen. Daartoe zal het theorema van Fourier dienen.

Beschouwen wij een *zeer lang* tijdsverloop van $t = 0$ tot $t = \vartheta$, en letten wij op de waarden die $\mathfrak{d}_x$ gedurende dien tijd in het punt P aanneemt. Welke functie van den tijd $\mathfrak{d}_x$ ook zijn moge, wij kunnen altijd binnen de genoemde grenzen van t schrijven

$$\mathfrak{d}_x = \sum_{m=1}^{m=\infty} a_m \sin\frac{m\pi t}{\vartheta}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

waaarin

$$a_m = \frac{2}{\vartheta}\int_0^{\vartheta} \sin\frac{m\pi t}{\vartheta}\,\mathfrak{d}_x\,dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

is.

In plaats van $\mathfrak{d}_x^2$ kunnen wij klaarblijkelijk de gemiddelde waarde $\overline{\mathfrak{d}_x^2}$ dezer grootheid gedurende den tijd ϑ stellen (daar de uitstraling stationair is) en deze wordt gegeven door de vergelijking

$$\overline{\mathfrak{d}_x^2} = \frac{1}{\vartheta}\int_0^{\vartheta} \mathfrak{d}_x^2\,dt$$

Substitueert men hierin de waarde (9), dan verkrijgt men tweeërlei integralen: sommige bevatten de tweede macht van een sinus, andere het product van twee sinussen. Deze laatste verdwijnen en men heeft

$$\int_0^{\vartheta} \sin^2 \frac{m\pi t}{\vartheta}\, dt = \frac{1}{2}\,\vartheta,$$

zoodat

$$\overline{\mathfrak{d}_x^{\,2}} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{m=\infty} a_m^{\,2}. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

Wij merken nu op dat de frequenties der verschillende termen in (9) door

$$n = \frac{m\pi}{\vartheta} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

gegeven worden: zij klimmen met de verschillen $\frac{\pi}{\vartheta}$ op, die, wegens onze onderstelling omtrent ϑ, uiterst klein zijn. Door ϑ groot genoeg te kiezen kunnen wij bewerken dat er, zelfs wanneer n en $n + dn$ twee frequenties zijn, die, uit een physisch oogpunt beschouwd, oneindig weinig uiteenliggen, een zeker aantal waarden van (12) daartusschen vallen. Dat aantal is $\frac{\vartheta}{\pi}\, dn$, en zooveel termen zijn er dus in de som (11), die beantwoorden aan de tusschen n en $n + dn$ liggende frequenties.

Wanneer nu voor deze verschillende frequenties de coëfficiënt (10), waarvoor wij kunnen schrijven

$$a_m = \frac{2}{\vartheta} \int_0^{\vartheta} \sin nt \,.\, \mathfrak{d}_x\, dt, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

geacht kan worden, even groot te zijn, zijn de zooeven genoemde termen in (11) aan elkander gelijk, en is dus het deel van (11), dat aan die termen beantwoordt

$$\frac{\vartheta}{2\pi}\, a_m^{\,2}\, dn$$

en volgens (8) de straling door ω', voor zoover zij aan stralen met frequenties tusschen n en $n + dn$ kan worden toegeschreven,

$$\frac{c\,\vartheta}{2\pi}\, \omega'\, a_n^{\,2}\, dn. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

§ 6. Het is er nu om te doen, de waarde van (13) nader te berekenen. Wij maken daartoe van (7) gebruik en houden met de

omstandigheid dat in die formule $\mathfrak{d}_x$ en $\frac{du_x}{dt}$ niet op hetzelfde oogenblik betrekking hebben, rekening door den tijd te tellen van af een nieuw oogenblik, dat $\frac{r}{c}$ vroeger ligt dan het vroeger gekozen beginpunt. Wij mogen dan schrijven:

$$a_m = -\frac{1}{2\pi c^2 \vartheta r} \Sigma \left[e \int_0^{\vartheta} \sin nt \,.\, \frac{du_x}{dt}\, dt \right],$$

waarbij het somteeken weder op al de werkzame electronen betrekking heeft.

Transformeert men nu de integraal door particele integratie, daarbij bedenkende dat $\sin nt$ aan de grenzen verdwijnt, dan komt er

$$a_m = \frac{n}{2\,\pi\, c^2\, \vartheta\, r} \Sigma \left[e \int_0^{\vartheta} \cos nt \,.\, u_x\, dt \right]. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Wij berekenen nu de hier voorkomende som en ook de uitstraling vooreerst in de onderstelling dat er slechts één soort electronen (§ 3) is. De lading van elk daarvan noemen wij e, en wij stellen ons gemakshalve voor dat zij alle steeds dezelfde molekulaire snelheid u hebben, en dat alle wegen die zij tusschen de achtereenvolgende botsingen doorloopen eene zelfde lengte l hebben. Dan heeft ook

$$\tau = \frac{l}{u}$$

voor deze electronen eene geheele bepaalde waarde.

Wij nemen steeds de omstandigheid in aanmerking dat het aantal $N\omega\Delta$ der beschouwde deeltjes ontzaglijk groot is. Voor dat aantal schrijven wij ook q.

§ 7. Laat t_1, t_2, t_3, enz. eene reeks van tijdstippen zijn, tusschen de oogenblikken 0 en ϑ liggende, en op afstanden τ van elkander. Het is duidelijk dat wij, wanneer wij letten op de standen die een der electronen op deze oogenblikken inneemt, op elke der zijden van de zigzag-lijn die het beschrijft, één punt verkrijgen.

Bepalen wij nu vooreerst de in (15) voorkomende integraal voor het tijdsverloop waarin een electroon de zijde der zigzag-lijn doorloopt, op welke het zich op den tijd t_k bevindt. Daar de lengte τ van dit interval zeer klein ondersteld is, in vergelijking met de periode $\frac{2\pi}{n}$ van den factor $\cos nt$, mogen wij voor de integraal schrijven

$$\cos nt_k \,.\, \tau\, u_x. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Het is duidelijk dat wij de som in (15) voor de q electronen verkrijgen zullen, wanneer wij, na vermenigvuldiging met e, de uitdrukking (16) tweemaal sommeeren, eens, terwijl wij ons aan t_k houden, over al de electronen, met de waarden van u_x die zij op dien tijd hebben, en vervolgens over al de tijden t_1, t_2, enz. De uitkomst stellen wij aldus voor:

$$a_m = \frac{n\,e\,\tau}{2\,\pi\,c^2\,\vartheta\,r} \sum_k [\cos n\,t_k \sum u_x]. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

§ 8. Om voor een bepaald oogenblik $\Sigma\,u_x$ te vinden, bedenken wij dat de snelheden u der electronen op dat tijdstip zeer verschillende richtingen hebben. Wij zullen al die snelheden in eene hulpfiguur voorstellen door vectoren die wij van uit een vast punt C trekken. De uiteinden D dier vectoren liggen op een bol met den straal u. Projecteeren wij voorts de punten D op eene middellijn van den bol, in de richting der x-as getrokken, dan zijn de waarden u_x de afstanden der projecties D' tot het middelpunt C, en wanneer ξ de (positieve of negatieve) afstand van het zwaartepunt der punten D' tot C is, zullen wij hebben

$$\Sigma\,u_x = q\,\xi.$$

De grootheid ξ zal natuurlijk wegens het groote aantal der punten veel kleiner dan u zijn, maar zij heeft toch eenige waarde, en hierop komt het bij het verdere onderzoek aan. Natuurlijk zal voor elk der tijdstippen t_1, t_2 . . . de zoo even aangegeven constructie en de bepaling van ξ opnieuw gedaan moeten worden, en daarbij kan even goed eene positieve als eene negatieve waarde van ξ worden gevonden. Het verdient daarbij opmerking dat er geenerlei verband bestaat tusschen de waarden van ξ, die voor twee op elkaar volgende van de tijdstippen t_1, t_2 . . . verkregen worden. Immers, tusschen die twee tijdstippen heeft elk electroon eene botsing ondergaan, en men mag aannemen dat, welke bewegingsrichting het electroon ook voor de botsing had, na de botsing alle bewegingsrichtingen even waarschijnlijk zijn [1]).

Het is nu niet de grootheid a_n zelve, maar de tweede macht er van die wij noodig hebben, zoodat wij ook de tweede macht der in (17) door $\sum_k$ aangewezen som hebben te bepalen, Die som bestaat uit termen van den vorm

[1]) Men kan dit gemakkelijk aantoonen, zooals Maxwell het reeds in zijn eerste beschouwingen over de kinetische gastheorie deed, wanneer men zoowel de electronen als de metaaldeeltjes als volkomen veerkrachtige bollen beschouwt, en zich voorstelt dat de metaaldeeltjes vast op hunne plaats worden gehouden.

$$\cos^2 n t_k \, [\Sigma u_x]^2_{t_k} = q^2 \cos^2 n t_k \, \xi_k^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

en termen van den vorm

$$2 \cos n t_k \cos n t_{k'} \, [\Sigma u_x]_{t_k} \, [\Sigma u_x]_{t_{k'}} = 2 q^2 \cos n t_k \cos n t_{k'} \, \xi_k \, \xi_{k'} \ldots \quad (19)$$

Wij moeten nu bedenken dat de tijd ϑ zeer vele perioden $\frac{2\pi}{n}$ omvat en dat dus in de rij $\cos n t_1$, $\cos n t_2$, $\cos n t_3$, . . . elke waarde van den cosinus zeer dikwijls voorkomt. Derhalve zal ook eene bepaalde waarde van het product $\cos n t_k \cos n t_{k'}$ zeer vele malen (d. w. z. voor zeer vele waarden van k en k') voorkomen. Die waarde wordt dan nu eens met het product van één paar waarden van ξ, $\xi_k \, \xi_{k'}$, dan weder met het product van twee andere waarden van ξ vermenigvuldigd. Daar nu de verschillende waarden van ξ geheel onafhankelijk van elkander zijn, zullen de beide ξ's die met elkander vermenigvuldigd moeten worden, even veel malen tegengestelde als gelijke teekens hebben. Aldus ziet men in dat de termen van den vorm (19) elkander ten slotte bij de optelling opheffen. Men heeft alleen met de termen van den vorm (18) te doen, en mag dus schrijven

$$a_m^2 = \frac{n^2 e^2 \tau^2 q^2}{4 \pi^2 c^4 \vartheta^2 r^2} \sum_k [\cos^2 n t_k \cdot \xi_k^2] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

§ 9. In de hier voorkomende som vatten wij vooreerst al die termen samen, voor welke $\cos n t_k$ eene zelfde waarde heeft. Laat er Q dergelijke termen zijn. Om voor elk daarvan ξ te bepalen, moeten wij de boven aangegeven constructie Q maal herhalen. Men kan nu de vraag stellen in hoevele van deze Q gevallen ξ tusschen de grenzen ξ en $\xi + d\xi$ zal liggen, m. a. w. hoe groot de kans is dat ξ daartusschen valt.

Dit vraagstuk der waarschijnlijkheidsrekening kan tot een ander, dat eenvoudiger klinkt, worden teruggebracht. Daar nl. vlakken die loodrecht op de straks genoemde middellijn staan en even ver van elkander verwijderd zijn, het boloppervlak in gelijke deelen verdeelen, kan men, in plaats van de punten D geheel zonder regelmaat over het boloppervlak te verspreiden, ook even goed de punten D' op eene dergelijke wijze over de middellijn verdeelen, zonder aan het eene deel dier lijn de voorkeur te geven boven het andere. Men vindt aldus voor de waarschijnlijkheid dat ξ tusschen de straks genoëmde grenzen ligt [1])

$$P d\xi = \frac{1}{u} \sqrt{\frac{3q}{2\pi}} e^{-\frac{3q}{2u^2} \xi^2} d\xi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

[1]) Zie §§ 13—15.

Onder de Q termen in de in (20) voorkomende som die eenzelfden factor $cos^2 nt_k$ bevatten zijn er dus $Q P d\xi$, voor welke men aan ξ_k eene zelfde waarde mag toekennen. Deze termen geven dus voor de som de bijdrage

$$cos^2 nt_k \,.\, Q\, P\, \xi^2\, d\,\xi$$

en men verkrijgt hieruit de som der Q termen door naar ξ te integreeren, eene integratie die men van $\xi = -\infty$ tot $\xi = +\infty$ mag uitstrekken. De som der Q termen is dus even groot als wanneer men in elk daarvan ξ^2_k door

$$\overline{\xi^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} P\, \xi^2\, d\,\xi \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

vervangt. Daar verder deze waarde onafhankelijk is van de speciale waarde van $cos^2 nt_k$ die men ter beschouwing heeft uitgekozen, mag de in (20) voorkomende som vervangen worden door

$$\overline{\xi^2} \sum_k [cos^2 nt_k] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Daar nu de tijden t_1, t_2, ... op de gelijke afstanden τ, die zeer klein zijn in vergelijking met de periode $\frac{2\pi}{n}$, van elkander liggen, mag men in elken term $cos^2 nt_k$ vervangen door $\frac{1}{2}$ en dus, daar het aantal termen $\frac{\vartheta}{\tau}$ is, voor (23) schrijven

$$\frac{\vartheta}{2\tau}\,\overline{\xi^2}$$

en voor (20)

$$a^2_m = \frac{n^2 e^2 \tau q^2}{8\pi^2 c^4 \vartheta r^2}\,\overline{\xi^2}.$$

Uit (21) en (22) volgt echter

$$\overline{\xi^2} = \frac{u^2}{3q}$$

en er komt dus, wanneer men tevens τ door $\frac{l}{u}$ vervangt,

$$a^2_m = \frac{n^2 e^2 q l u}{24\pi^2 c^4 \vartheta r^2} = \frac{n^2 e^2 N l u \Delta}{24\pi^2 c^4 \vartheta r^2}\,\omega.$$

Derhalve wordt de uitstraling (14), voor zoover zij aan de beschouwde soort van electronen mag worden toegeschreven,

$$\frac{n^2 e^2 N l u \Delta}{48\pi^3 c^3 r^2}\,\omega\,\omega'\,d\,n.$$

Men ziet gemakkelijk in dat de geheele uitstraling verkregen wordt door de waarden die aldus voor de verschillende soorten van electronen worden gevonden bij elkander op te tellen. Het gezochte emissievermogen wordt derhalve[1])

$$\frac{n^2}{24\pi^3 c^3 r^2}(e_1^2 N_1 l_1 u_1 + e_2^2 N_2 l_2 u_2 + \ldots)\,\Delta\,\omega\,\omega'\,dn, \quad . \quad (24)$$

waarbij wij nog met 2 vermenigvuldigd hebben om niet alleen met de eerste, maar ook met de tweede der componenten (6) rekening te houden.

§ 10. Vergelijken wij nu (24) met (5), dan blijkt het dat uit de verhouding van het emissie- en het absorptievermogen inderdaad, zooals de wet van KIRCHHOFF vereischt, alle grootheden wegvallen, waardoor zich het eene metaal van het andere onderscheidt. De verhouding is

$$\frac{a n^2 T}{6\pi^3 c^2 r^2}\,\omega\,\omega'\,dn,$$

en dit mogen wij dus opvatten als het emissievermogen van een volkomen zwart lichaam, onder de aangenomen omstandigheden. De uitdrukking stelt het arbeidsvermogen voor, dat in de tijdseenheid door een vlakte-element ω' stroomt, in richtingen die zeer weinig van de normaal op ω' afwijken en binnen een kegel met de opening

[1]) Met een enkel woord moge worden aangegeven hoe men zich kan vrij maken van de onderstelling, dat alle electronen van eene zelfde soort eene enkele weglengte l en eene enkele molekulaire snelheid u hebben. Men kan opmerken dat de beweging langs elk recht lijntje l dat (tusschen de oogenblikken 0 en ϑ) door een electroon met de snelheid u in een tijd τ beschreven wordt, voor de in (15) voorkomende som eene bijdrage

$$e\,\cos nt\,.\,u_x\,\tau$$

oplevert, waarin men voor $\cos nt$ de waarde mag nemen op een willekeurig oogenblik binnen het tijdsverloop τ.

Men kan nu onder al de bewegingen, telkens tusschen twee botsingen, van eene bepaalde soort electronen, die in het oog vatten, welke met eene bepaalde snelheid u over een bepaalden afstand l geschieden, en de waarde van a_m, en dus die der emissie berekenen, alsof alleen deze bijdragen voor de som in (15) er waren. Bij die berekening kan de in §§ 7 en 8 gebezigde methode worden gevolgd. De geheele emissie kan beschouwd worden als de som van al de gedeeltelijke waarden (met verschillende l's en u's), waartoe men aldus komt, en men vindt ten slotte weder de uitdrukking (24), waarin dan echter onder l_1, l_2 ... zekere gemiddelde weglengten en onder u_1, u_2 ... zekere gemiddelde molekulaire snelheden verstaan moeten worden. Het is intusschen niet noodig, dit nauwkeuriger te onderzoeken, daar ook bij de berekening van het absorptievermogen niet al deze omstandigheden in aanmerking zijn genomen.

$\frac{\omega}{r^2}$ vallen, en wel voor zoover dat arbeidsvermogen behoort bij stralen met frequenties tusschen n en $n + dn$. De in § 2 bedoelde dichtheid der energie wordt hieruit verkregen als men met $\frac{4\pi r^2}{c\omega\omega'}$ vermenigvuldigt. Zij is dus

$$\frac{2an^2T}{3\pi^2c^3}dn. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

De dichtheid der energie, behoorende bij stralen waarvan de golflengte tusschen λ en $\lambda + d\lambda$ ligt, wordt gegeven door

$$\frac{16}{3}\frac{\pi aT}{\lambda^4}d\lambda. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

Dit volgt uit (25) als men bedenkt dat $n = \frac{2\pi c}{\lambda}$ is.

§ 11. Niet alleen hebben wij voor de verhouding van het emissie- en het absorptievermogen eene waarde gevonden, die voor alle metalen hetzelfde is, maar onze uitkomst voor de dichtheid der energie heeft ook een vorm die met de wetten van Boltzmann en Wien overeenstemt. Immers, de waarde (26) is als een bijzonder geval in (1) begrepen; zij ontstaat daaruit wanneer men

$$f(\lambda T) = \frac{16}{3}\pi a \,.\, \lambda T$$

stelt.

Door (26) met de waarnemingen te vergelijken, kan men de waarde van a bepalen. Men kan dan nagaan of die uitkomst met de bestaande schattingen dezer grootheid in overeenstemming is, waarbij het vooral op de orde van grootte zal aankomen.

Uit de waarnemingen van Lummer en Pringsheim, die hunne metingen tot lange golven hebben uitgestrekt [1]), in verband met de bepalingen van Kurlbaum [2]), vind ik

$$a = 1{,}6 \,.\, 10^{-16}\,\frac{erg}{graad},$$

terwijl men uit de schatting van van der Waals voor de massa van een waterstofatoom kan afleiden

$$a = 1{,}2 \,.\, 10^{-16}.$$

Het is interessant, de formule (26) met die van Planck, die met de waarnemingen bevredigend overeenstemt, te vergelijken. Voor

[1]) Lummer en Pringsheim, Verhandl. d. deutschen phys. Gesellsch., 1900, p. 163.
[2]) Kurlbaum, Wied. Ann., Bd. 65, p. 754, 1898.

zeer groote waarden van het product λT kan men voor den noemer van (2) schrijven $\frac{ch}{k\lambda T}$ en dan gaat de uitdrukking over in

$$\frac{8\pi kT}{\lambda^4}\,d\lambda,$$

wat met onze uitkomst overeenstemt, wanneer $a = \frac{3}{2}k$ is.

Nu zou volgens PLANCK $\frac{3}{2}kT$ de kinetische energie van een gasmolekuul zijn; volgens de bovenstaande beschouwingen zou dit aT zijn. De beide theoriceën stemmen dus in dit opzicht met elkander overeen.

Berekening van het absorptievermögen van een metaalplaatje.

§ 12. Kies den oorsprong in het voorvlak, de z-as loodrecht op het plaatje naar de zijde van het metaal en onderstel dat zich aan weerszijden aether bevindt.

De electromagnetische vergelijkingen voor het metaal zijn, als $\mathfrak{E}$ de electrische kracht, $\mathfrak{J}$ de geleidingsstroom en $\mathfrak{H}$ de magnetische kracht is, en de magnetische permeabiliteit $= 1$ gesteld wordt,

$$rot\,\mathfrak{H} = \frac{1}{c}\mathfrak{J}, \qquad rot\,\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}}, \qquad \mathfrak{J} = \sigma\mathfrak{E}.$$

Daaruit volgt dat zich in de richting der positieve z-as electrische trillingen kunnen voortplanten, bij welke $\mathfrak{E}$ en $\mathfrak{H}$ de richtingen der x- en y-as hebben, en gegeven worden door de reëele deelen der volgende complexe waarden

$$\mathfrak{E}_x = a\,e^{int - \varkappa(1+i)z}, \qquad \mathfrak{H}_y = \varkappa a\,e^{int - \varkappa(1+i)z} \quad . \quad . \quad (27)$$

waarin a de amplitude der electrische kracht bepaalt, terwijl de constanten α en $\varkappa$ de waarden

$$\alpha = \frac{1}{c}\sqrt{\frac{1}{2}n\sigma}, \qquad \varkappa = (1-i)\sqrt{\frac{\sigma}{2n}}$$

hebben.

Eene voortplanting in de richting der negatieve z-as wordt op dergelijke wijze voorgesteld door

$$\mathfrak{E}_x = a\,e^{int + \varkappa(1+i)z}, \qquad \mathfrak{H}_y = -\varkappa a\,e^{int + \varkappa(1+i)z} \quad . \quad . \quad (28)$$

Voor den aether gelden iets eenvoudiger uitdrukkingen, nl. in het eene geval

$$\mathfrak{E}_x = a\, e^{int - i\frac{n}{c}z}, \qquad \mathfrak{H}_y = a\, e^{int - i\frac{n}{c}z} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

en in het andere geval

$$\mathfrak{E}_x = a\, e^{int + i\frac{n}{c}z}, \qquad \mathfrak{H}_y = -a\, e^{int + i\frac{n}{c}z} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Wanneer nu loodrecht op het voorvlak van het plaatje een bundel stralen invalt, zullen wij al de bundels die wij ons kunnen voorstellen dat daaruit door herhaalde terugkaatsingen ontstaan, kunnen samenvatten tot 1°. een teruggekaatsten bundel in den aether, 2°. een doorgelaten bundel in den aether, 3°. een bundel die zich in het plaatje naar de achterzijde en 4°. een die zich daarin naar de voorzijde voortplant. Stellen wij den invallenden bundel voor door de vergelijking (29) met de amplitude a_1, de onder 1, 2, 3 en 4 genoemde bundels door de vergelijkingen (30), (29), (27) en (28) met de amplitudines a_2, a_3, a_4 en a_5, dan volgt uit de grensvoorwaarden aan de beide zijvlakken (continuiteit van $\mathfrak{E}_x$ en $\mathfrak{H}_y$), als wij de dikte van het plaatje Δ noemen en

$$a(1+i)\Delta = s \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

stellen,

$$a_1 + a_2 = a_4 + a_5,$$
$$a_1 - a_2 = \varkappa(a_4 - a_5),$$

$$a_4 e^{-s} + a_5 e^{+s} = a_3 e^{-i\frac{n}{c}\Delta},$$

$$\varkappa a_4 e^{-s} - \varkappa a_5 e^{+s} = a_3 e^{-i\frac{n}{c}\Delta}.$$

Lossen wij hieruit a_2, a_3, a_4 en a_5 op, dan vinden wij

$$a_2 = \frac{(\varkappa^2-1)(e^{-s} - e^{+s})}{(\varkappa+1)^2 e^{+s} - (\varkappa-1)^2 e^{-s}}\, a_1.$$

$$a_3 = \frac{4\varkappa}{(\varkappa+1)^2 e^{+s} - (\varkappa-1)^2 e^{-s}}\, e^{i\frac{n}{c}\Delta}\, a_1.$$

Stellen wij thans Δ en dus ook s oneindig klein, dan vinden wij, als wij e^{-s} en e^{+s} door $1-s$ en $1+s$ vervangen en de tweede en hoogere machten van s verwaarloozen,

$$a_2 = -\frac{1}{2}\left(\varkappa - \frac{1}{\varkappa}\right) s\, a_1,$$

$$a_3 = \left[1 - \frac{1}{2}\left(\varkappa + \frac{1}{\varkappa}\right)s\right] e^{i\frac{n}{c}\Delta}\, a_1$$

Uit de eerste vergelijking blijkt dat de door het dunne plaatje

teruggekaatste stralen eene oneindig kleine amplitude hebben, zoodat hun arbeidsvermogen als eene grootheid van de tweede orde buiten beschouwing kan blijven.

Wat den doorgelaten bundel betreft, ziet men gemakkelijk in dat het arbeidsvermogen dat daarin wordt weggevoerd gevonden wordt door de in de invallende stralen aankomende energie te vermenigvuldigen met de tweede macht van den modulus der complexe uitdrukking

$$\left[1 - \frac{1}{2}\left(\varkappa + \frac{1}{\varkappa}\right)s\right].$$

De waarden van $\varkappa$ en s invoerende, vindt men voor die tweede macht

$$1 - \frac{\sigma}{c}\Delta$$

en hieruit volgt voor den absorptie-coëfficiënt

$$A = \frac{\sigma}{c}\Delta.$$

Berekening van de kans dat het zwaartepunt van een groot aantal over eene begrensde rechte lijn verstrooide punten binnen gegeven grenzen valt.

§ 13. Verdeelen wij de rechte lijn in een groot aantal p gelijke stukken, die wij, van het uiteinde A af gerekend, het 1ste, 2de, 3de, enz. noemen. Zij q het aantal der punten die wij op de lijn plaatsen en laat q veel grooter dan p zijn.

Wij zullen ons voorstellen dat de punten achtereenvolgens op de lijn worden gebracht, en dat de plaats die een punt verkrijgt alleen van het toeval afhangt, zoodat, geheel onafhankelijk van de punten die zich reeds op de lijn bevinden, elk nieuw punt even goed op het eene als op het andere stuk der lijn kan komen. Zoo verkrijgen wij ten slotte eene zekere toevallige verdeeling der q punten. Denken wij ons nu deze geheele bewerking een groot aantal malen, stel Q malen herhaald, dan kunnen wij de vraag stellen in hoevele van die Q gevallen eene bepaalde verdeeling der q punten over de p stukken voorkomt, en daaruit, wanneer wij door Q deelen, de waarschijnlijkheid voor deze verdeeling afleiden.

Men vindt gemakkelijk voor de kans dat op het 1ste, 2de, ... $p$de stuk der lijn $a, b, \ldots m$ punten komen ($a + b + \ldots + m = q$),

$$P = \left(\frac{1}{p}\right)^q \frac{q!}{a!\,b!\ldots m!}.$$

Wanneer $\frac{q}{p}$ een groot getal is, is deze waarschijnlijkheid zeer

gering zoodra een der getallen $a, b, \ldots m$ veel kleiner is dan $\frac{q}{p}$. Wij zullen daarom van de verdeelingen waarbij dit het geval zou zijn afzien, en dus aannemen dat $a, b, \ldots . m$ alle zeer groot zijn. Volgens de bekende formule van STIRLING mogen wij dan stellen

$$a! = \sqrt{2a\pi}\left(\frac{a}{e}\right)^a, \text{ enz.}$$

Daardoor wordt, wanneer wij nog

$$\frac{a}{q} = a', \frac{b}{q} = b', \ldots \frac{m}{q} = m'$$

stellen,

$$log\, P = -\tfrac{1}{2}(p-1)\, log\,(2\pi q) - q\, log\, p -$$
$$-[(a'q+\tfrac{1}{2})\, log\, a' + \ldots + (m'q+\tfrac{1}{2})\, log\, m'] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

Hierbij moet worden opgemerkt dat de getallen $a, b, \ldots m$ alleen met volle eenheden kunnen veranderen. De getallen $a', b' \ldots m'$ kunnen dus aangroeien of afnemen met het bedrag $\frac{1}{q}$; daar dit zeer klein is, kunnen wij ze als continu veranderlijk behandelen.

§ 14. Vooreerst kunnen wij nu aangeven voor welke waarden van $a', b', \ldots m'$ de waarschijnlijkheid P een maximum wordt. Wij hebben nl., als wij deze getallen varieeren,

$$d\, log\, P = -\left[\left(q + \frac{1}{2a'} + q\, log\, a'\right)da' + \ldots + \left(q + \frac{1}{2m'} + q\, log\, m'\right)dm'\right],$$

met de voorwaarde

$$da' + \ldots + dm' = 0,$$

die uit

$$a' + \ldots . + m' = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

volgt. Daaruit blijkt dat het maximum bereikt zal worden voor

$$a' = b' = \ldots . = m' = \frac{1}{p},$$

zoodat de gelijkmatige verdeeling der punten over de p stukken de waarschijnlijkste is.

Vervolgens kunnen wij de waarschijnlijkheid berekenen voor eene verdeeling die van deze meest waarschijnlijke een weinig afwijkt. Wij zullen stellen

$$a' = \frac{1}{p} + \alpha \quad , \quad b' = \frac{1}{p} + \beta \quad , \quad \ldots . \; m' = \frac{1}{p} + \mu \quad . \quad (34)$$

en aannemen dat de grootheden $\alpha, \beta \ldots . \mu$, in vergelijking met $\frac{1}{p}$ zoo klein zijn dat wij, de grootheden in (32) naar de opklimmende

machten van $\alpha, \beta \ldots . \mu$ ontwikkelende, alle machten boven de tweede kunnen verwaarloozen.

Nu is

$$\left(a'q+\frac{1}{2}\right) log\, a' = -\left(\frac{q}{p}+\frac{1}{2}\right) log\, p + \left(q+\frac{1}{2}\, p - q\, log\, p\right)\alpha + \frac{1}{2}\, p\left(q-\frac{1}{2}\, p\right)\alpha^2 .$$

In den laatsten term mogen wij $\frac{1}{2}\, p$ tegenover q verwaarloozen. Derhalve, als men

$$-\frac{1}{2}\,(p-1)\, log\,(2\,\pi\, q) + \frac{1}{2}\, p\, log\, p = log\, P_m$$

stelt, en bedenkt dat, ten gevolge van (33),

$$\alpha + \beta + \ldots . + \mu = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

is,

$$log\, P = log\, P_m - \frac{1}{2}\, p\, q\, (\alpha^2 + \beta^2 + \ldots . + \mu^2),$$

$$P = P_m\, e^{-\frac{1}{2}\, p\, q\, (\alpha^2+\beta^2+\ldots .+\mu^2)}.$$

Klaarblijkelijk is P_m de maximale waarde der waarschijnlijkheid, de waarde waarmede men te doen heeft, als $\alpha = \beta = \ldots . = \mu = 0$ is. Ook kunnen wij opmerken dat de gevonden waarde inderdaad alleen dan eene met P_m vergelijkbare grootte zal hebben, wanneer $\alpha, \beta \ldots . \mu$ veel kleiner zijn dan $\frac{1}{p}$. Immers, zoodra een dezer getallen de waarde $\frac{1}{p}$ had, zou dat in P_m den factor

$$e^{-\frac{q}{2p}}$$

brengen, wat ten gevolge onzer onderstellingen uiterst klein is.

§ 15. Zij x de afstand tot het beginpunt A der lijn en rekenen wij, de lengte daarvan $= 2\, u$ stellende, dat deze coördinaat voor alle punten op het eerste stuk de waarde $\frac{u}{p}$, voor alle punten op het tweede stuk de waarde $3\,\frac{u}{p}$, enz. heeft, dan is de coördinaat van het zwaartepunt bij de door $a', b', \ldots . m'$ bepaalde verdeeling

$$[a' + 3\, b' + 5\, c' + \ldots . + (2\, p - 1)\, m']\,\frac{u}{p},$$

of, wanneer wij van (34) gebruik maken

$$u + [\alpha + 3\,\beta + 5\,\gamma + \ldots . + (2\, p-1)\,\mu]\,\frac{u}{p}.$$

De uitdrukking

$$\xi = [\,\alpha + 3\,\beta + 5\,\gamma + \ldots . + (2\, p-1)\,\mu]\,\frac{u}{p}. \quad . \quad . \quad (36)$$

die zoowel positief als negatief kan zijn, geeft dus aan hoe ver het zwaartepunt van het midden der lijn verwijderd is. Het is er derhalve om te doen, de kans te zoeken dat deze afstand tusschen de grenzen ξ en $\xi + d\xi$ begrepen is.

Om daartoe te geraken zullen wij, in plaats van de veranderlijken $\alpha, \beta, \ldots \mu$, die eene verdeelingswijze karakteriseeren, andere veranderlijken $\alpha', \beta', \ldots \mu'$ invoeren, en wel door eene orthogonale lineaire substitutie.

Het is geoorloofd voor de eerste dezer grootheden aan te nemen

$$\alpha' = \frac{1}{\sqrt{p}}\alpha + \frac{1}{\sqrt{p}}\beta + \ldots + \frac{1}{\sqrt{p}}\mu, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

daar de som van de quadraten der coëfficiënten 1 is. Voor de tweede stellen wij

$$\beta' = -\frac{p-1}{\varkappa}\alpha - \frac{p-3}{\varkappa}\beta - \ldots + \frac{p-1}{\varkappa}\mu, \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

waarin de coëfficiënten eene rekenkundige reeks vormen en de noemer $\varkappa$ de (met het positieve teeken genomen) vierkantswortel uit de som van de quadraten aller tellers is. Daar dientengevolge de som van de quadraten der coëfficiënten ook in (38) 1 oplevert, terwijl men 0 verkrijgt, wanneer men de producten der coëfficiënten in (38) met de overeenkomstige coëfficiënten in (37) bij elkander optelt, mag men ook (38) aannemen. De coëfficiënten in de uitdrukkingen voor $\gamma', \ldots \mu'$ kiezen wij willekeurig, mits zoo dat de geheele substitutie orthogonaal is.

Wij hebben voor α' en β' de aangegeven waarden gekozen omdat de voorwaarde (35) nu de gedaante

$$\alpha' = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

aanneemt, terwijl voor alle te pas komende, d. w. z. aan (35) voldoende gevallen, voor (36) kan geschreven worden

$$\xi = \frac{k\,u}{p}\beta' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (40)$$

De vraag, bij welke verdeelingen ξ tusschen ξ en $\xi + d\xi$ ligt, komt dus neer op de vraag, bij welke verdeelingen β' ligt tusschen β' en $\beta' + d\beta'$, waarbij dan

$$d\beta' = \frac{p}{\varkappa u}\,d\xi. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

is te stellen.

Herinneren wij ons thans dat elke verdeelingswijze van de q punten over de lijn gekenmerkt wordt door een stel waarden van $a, b, \ldots m$, en dus ook (daar $\alpha' = 0$ is) door een stel waarden van de grootheden $\beta' \ldots \mu'$, en dat bij den overgang van de eene verdeelingswijze tot de andere de getallen $a, b, \ldots m$ met volle een-

heden veranderen, de grootheden $\beta' \ldots \mu'$ echter, evenals $\alpha, \beta, \ldots \mu$ met zeer kleine verschillen opklimmen of afdalen.

Wij kunnen daarom het oog vestigen op al die verdeelingswijzen, voor welke de eerste der grootheden $\beta' \ldots \mu'$ ligt tusschen twee opgegeven grenzen β' en $\beta' + d\beta'$, de tweede tusschen γ' en $\gamma' + d\gamma'$, enz. Het aantal dier verdeelingswijzen kan worden voorgesteld door

$$h\, d\beta' \ldots d\mu', \quad \ldots\ldots\ldots \quad (42)$$

waarin h een zekere coëfficiënt is, waarvan wij de waarde zouden kunnen berekenen, maar waarvan wij alleen behoeven te weten dat hij niet afhangt van de waarden die men voor $\beta' \ldots \mu'$ kiest. Dit laatste ziet men gemakkelijk in wanneer men bedenkt dat $\beta' \ldots \mu'$ *lineair* van $a, b, \ldots m$ afhangen.

De zoo even besproken verdeelingswijzen, waarvan (42) het aantal is, verschillen uiterst weinig van elkaar, zoodat wij de waarschijnlijkheid P voor elke daarvan even groot mogen stellen, en voor de kans dat eene dezer verdeelingswijzen, onverschillig welke, voorkomt, mogen schrijven

$$h\, P\, d\beta' \ldots d\mu' \quad \ldots\ldots\ldots \quad (43)$$

Men verkrijgt hieruit de kans dat β' tusschen β' en $\beta' + d\beta'$ ligt, onverschillig wat $\gamma' \ldots \mu'$ mogen zijn, door naar deze laatste grootheden te integreeren.

Nu is, wegens de bekende eigenschap eener orthogonale substitutie

$$\alpha^2 + \beta^2 + \ldots + \mu^2 = \alpha'^2 + \beta'^2 + \ldots + \mu'^2,$$

zoodat, met het oog op (39), (43) overgaat in

$$h\, P_m\, e^{-\frac{1}{2} p\, q\, (\beta'^2 + \ldots + \mu'^2)}\, d\beta' \ldots d\mu'.$$

Om eene voor de hand liggende reden mag men hier als integratiegrenzen nemen $-\infty$ en $+\infty$. Derhalve wordt de gezochte waarschijnlijkheid, wanneer wij onder k een constanten, d. i. van β' onafhankelijken coëfficiënt verstaan,

$$k\, e^{-\frac{1}{2} p\, q\, \beta'^2}\, d\beta',$$

of, met het oog op (40) en (41),

$$k'\, e^{-\frac{p^3 q}{2\varkappa^2 a^2} \xi^2}\, d\xi, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (44)$$

waarin k' onafhankelijk is van ξ.

Wij kunnen de uitkomst nog vereenvoudigen door in aanmerking te nemen dat p een zeer groot getal is. Immers, zooals gezegd werd, is $\varkappa^2$ de som der tweede machten van de tellers in (38); de bepaling van $\varkappa^2$ komt dus neer op de bepaling der som van eene rekenkundige

1.

3.

6.

heden veranderen, de grootheden $\beta' \ldots \mu'$ echter, evenals $\alpha, \beta, \ldots \mu$ met zeer kleine verschillen opklimmen of afdalen.

Wij kunnen daarom het oog vestigen op al die verdeelingswijzen, voor welke de eerste der grootheden $\beta' \ldots \mu'$ ligt tusschen twee opgegeven grenzen β' en $\beta' + d\beta'$, de tweede tusschen γ' en $\gamma' + d\gamma'$, enz. Het aantal dier verdeelingswijzen kan worden voorgesteld door

$$h\, d\beta' \ldots d\mu', \quad \ldots \ldots \ldots \quad (42)$$

waarin h een zekere coëfficiënt is, waarvan wij de waarde zouden kunnen berekenen, maar waarvan wij alleen behoeven te weten dat hij niet afhangt van de waarden die men voor $\beta' \ldots \mu'$ kiest. Dit laatste ziet men gemakkelijk in wanneer men bedenkt dat $\beta' \ldots \mu'$ *lineair* van $a, b, \ldots m$ afhangen.

De zoo even besproken verdeelingswijzen, waarvan (42) het aantal is, verschillen uiterst weinig van elkaar, zoodat wij de waarschijnlijkheid P voor elke daarvan even groot mogen stellen, en voor de kans dat eene dezer verdeelingswijzen, onverschillig welke, voorkomt, mogen schrijven

$$h\, P\, d\beta' \ldots d\mu' \quad \ldots \ldots \ldots \quad (43)$$

Men verkrijgt hieruit de kans dat β' tusschen β' en $\beta' + d\beta'$ ligt, onverschillig wat $\gamma' \ldots \mu'$ mogen zijn, door naar deze laatste grootheden te integreeren.

Nu is, wegens de bekende eigenschap eener orthogonale substitutie

$$\alpha^2 + \beta^2 + \ldots + \mu^2 = \alpha'^2 + \beta'^2 + \ldots + \mu'^2,$$

zoodat, met het oog op (39), (43) overgaat in

$$h\, P_m\, e^{-\frac{1}{2} p\, q\, (\beta'^2 + \ldots + \mu'^2)}\, d\beta' \ldots d\mu'.$$

Om eene voor de hand liggende reden mag men hier als integratiegrenzen nemen $-\infty$ en $+\infty$. Derhalve wordt de gezochte waarschijnlijkheid, wanneer wij onder k een constanten, d. i. van β' onafhankelijken coëfficiënt verstaan,

$$k\, e^{-\frac{1}{2} p\, q\, \beta'^2}\, d\beta',$$

of, met het oog op (40) en (41),

$$k'\, e^{-\frac{p^3 q}{2\varkappa^2 u^2} \xi^2}\, d\xi, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (44)$$

waarin k' onafhankelijk is van ξ.

Wij kunnen de uitkomst nog vereenvoudigen door in aanmerking te nemen dat p een zeer groot getal is. Immers, zooals gezegd werd, is $\varkappa^2$ de som der tweede machten van de tellers in (38); de bepaling van $\varkappa^2$ komt dus neer op de bepaling der som van eene rekenkundige

reeks van de tweede orde, en wel van eene reeks met een zeer groot aantal termen. Men mag bij zulk eene reeks met het tweede verschil $\Delta^2 a$ voor de som van een zeer groot aantal, n termen, als de eerste term en het eerste verschil van de eerste orde niet zeer groot zijn, schrijven $\frac{1}{6} n^3 \Delta^2 a$.

Hierdoor vindt men

$$\varkappa^2 = \frac{1}{3} p^3$$

en dus, in plaats van (44),

$$k' e^{-\frac{3q}{2u^2} \xi^2} d\xi. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

Het is nu ten slotte gemakkelijk, k' te bepalen. Immers, wanneer men (45) naar ξ integreert van $-\infty$ tot $+\infty$, moet men 1 vinden. Daartoe moet

$$k' = \frac{1}{u} \sqrt{\frac{3q}{2\pi}}$$

zijn, zoodat de gezochte waarschijnlijkheid eindelijk wordt voorgesteld door

$$\frac{1}{u} \sqrt{\frac{3q}{2\pi}} e^{-\frac{3q}{2u^2} \xi^2} d\xi.$$

Mikrobiologie. — De Heer Beijerinck biedt, namens den Heer G. van Iterson Jr., eene mededeeling aan, over: *„De aantasting van cellulose door aerobe mikro-organismen."*

(Medegedeeld in de vergadering van 28 Maart 1903).

Wanneer men in den grond of in de natuurlijke wateren stoffen brengt, die uit cellulose bestaan, zooals linnen, katoen of papier, ziet men dat het grootste gedeelte daarvan betrekkelijk spoedig verdwijnt, terwijl ook de cellulose, afkomstig van de voortdurend neervallende, afgestorven bladeren en andere plantendeelen, in de natuur spoedig geheel of gedeeltelijk vernietigd wordt. Ook is het een bekend feit, dat de humuslaag in de oerwouden eene begrensde dikte bezit, doordat de afname juist gecompenseerd wordt door den aanwas, die het gevolg is van den bladval. Het onderzoek leert, dat deze chemisch zoo bestendige stof daarbij door mikro-organismen omgezet wordt. De waarnemingen van Mitscherlich, [1]) Popoff, [2]) van Tieghem, [3])

[1]) Ueber die Zusammensetzung der Wand der Pflanzenzelle, Monatsber. d. Berl. Akad., 1850, p. 102.

[2]) Ueber Sumpfgasgährung, Archiv. f. ges. Physiol., 1875, Bd. 10. S. 113.

[3]) Sur le bacillus amylobacter et son role dans la putréfaction des tissus végétaux, C. R. t. 88, 1879, p. 88. — Identité du bacillus amylob. et du vibrion butyrique de M. Pasteur, C. R. t. 89, 1879, p. 5.

Tappeiner, [1]) van Senus [2]) en vooral die van Hoppe Seylor [3]) en van Omelianski [4]) bewezen, dat de cellulose kan worden afgebroken door anaerobe bacterien, terwijl daarbij methaan en koolzuur of waterstof en koolzuur vrijkomen en tevens azijnzuur en boterzuur worden gevormd. In deze mededeeling zal worden aangetoond, dat de cellulose ook door aerobe bacteriën tot oplossing kan worden gebracht. In de eerste plaats bleek het, dat deze stof als koolstofbron voor denitrificeerende bacteriën kan dienen en daardoor met groote snelheid tot verdwijnen gebracht kan worden. Maar ook kon worden aangetoond, dat cellulose als koolstofvoedsel voor gewone aerobe bacteriën geschikt is en hoewel de oplossing dan langzamer geschiedt, is ook hier de aantasting buiten twijfel. De omzettingsproducten, die hierbij uit de cellulose ontstaan, spelen een rol bij de voeding van andere mikroben, bepaaldelijk van de spirillen, zoodat op het gebruik van cellulose als koolstofbron eene elegante ophoopingsproef voor deze laatste organismen kan gegrond worden.

Terwijl de aantasting der cellulose door anaerobe, zoowel als door aerobe bacteriën een zwak alkalisch medium vereischt, kan deze stof, bij voldoende aeratie, ook in eene zwak zure omgeving worden omgezet, n.l. door verschillende schimmels en myceliën van hoogere fungi. Dit werd in 1886 door de Bary aangetoond voor het geslacht *Peziza* en hetzelfde werd door verschillende latere onderzoekers ook voor andere schimmels gevonden, waarbij de aantasting steeds bleek te berusten op een enzymwerking. Hier zullen wij niteenzetten hoe het vermogen van schimmels om cellulose aan te tasten, niet, zooals men uit de bestaande litteratuur zou opmaken, slechts aan enkele soorten toekomt, maar eene in deze groep zeer algemeen voorkomende eigenschap is.

Ten slotte wensch ik nog op te merken, dat ik mij hier uitsluitend met de aantasting der zuivere cellulose zal bezighouden en niet met de oplossing van den verhouten en verkurkten celwand, waarbij,

---

[1]) Ueber Celluloseverdauung, Ber. d. d. ch. G. Bd. 15, 1882, S. 999. — Ueber Cellulosegährungen, Ber. Bd. 16, 1883, S. 1734. — Ueber die Sumpfgasgährung im Schlamme der Teiche, Sümpfe u. Kloaken, Ber. Bd. 16, 1883, S. 1740.

[2]) Bijdrage tot de kennis der cellulosegisting, Proefschrift, Leonards, te Leiden, 1890, (waarin een zeer volledig litteratuur overzicht).

[3]) Ueber die Gährung der Cellulose mit Bildung von Methan u. Kohlensäure, Zeitschr. f. Phys. Ch. Bd. 10, 1886, S. 401.

[4]) Sur la fermentation de la cellulose, C. R. t. 121, 1895, p. 653. — Sur un ferment de la cellulose, C. R. t. 125, 1897, p. 970. — Sur la fermentation cellulosique, C. R. t. 125, 1897, p. 1131. — Ueber die Gährung der Cellulose, Centrbl. f. Bakt. Abt. II, Bd. 8, 1902, S. 193.

zooals vooral blijkt uit de onderzoekingen van R. Hartig [1]), in de eerste plaats hoogere fungi werkzaam zijn.

1. *De aantasting van cellulose door denitrificeerende bacteriën.*

Meusel [2]) geeft in 1871 op, dat bacteriën in tegenwoordigheid van cellulose, nitraat tot nitriet reduceeren, hij heeft dus reeds denitrificatie in den ruimsten zin des woords met cellulose geconstateerd, maar uit zijne korte aanteekeningen is de inrichting zijner proef of de aard van de gebruikte cellulose niet af te leiden. Dehérain [3]) geeft in 1897 met nadruk op, dat hij geen denitrificatie met vlasvezels heeft kunnen waarnemen en ook aan Omelianski (l. c.) is het proces ontgaan bij de bestudeering van de cellulosegistingen. Deze laatste onderzoeker gebruikt voor het verkrijgen der methaan of waterstofgisting uit cellulose, als stikstofvoedsel ammoniumsulfaat of ammoniumphosphaat, terwijl hij ook somtijds asparagine, pepton, vleeschextract of een mestdecoct toevoegt. Merkwaardigerwijze heeft hij echter niet met nitraat gewerkt, had hij dit gedaan zoo zonde hij bemerkt hebben, dat de aard van het proces geheel gewijzigd wordt, want inplaats van de waterstof of methaangisting treedt dan denitrificatie op, welke gekenmerkt is door de productie van vrije stikstof naast koolzuur.

Bij een vroeger onderzoek [3]) over ophoopingsproeven met denitrificeerende bacteriën heb ik aangetoond, dat deze aerobe organismen vele verschillende organische stoffen met behulp van nitraat of nitriet buiten toetreding van lucht kunnen oxydeeren volgens de formules:

$$5\,C + 4\,K\,NO_3 + 2\,H_2O = 4\,K\,H\,CO_3 + 2\,N_2 + CO_2$$

$$3\,C + 4\,K\,NO_2 + H_2O = 2\,K\,H\,CO_3 + K_2\,CO_3 + 2\,N_2.$$

Denitrificatie werd geconstateerd met lactaten, tartraten, citraten, malaten, acetaten, glucose, amylum, asparagine, gelatine, vleeschbouillon, methyl- en aethylalcohol en het lag daarom voor de hand te onderzoeken of ook cellulose als koolstofbron bij de denitrificatie kon gebruikt worden, hetgeen werkelijk het geval bleek te zijn.

Alvorens tot de beschrijving der inrichting mijner proeven over te gaan, wil ik eerst eenige opmerkingen over de gebruikte cellulose laten voorafgaan. Meestal werd Zweedsch filtreerpapier genomen. Hoe-

---

[1]) Die Zersetzungserscheinungen des Holzes, Berlin 1878.

[2]) De la putréfaction produite par les bactéries en présence des nitrates alcalins C. R. t. 81, 1876, p. 533. Nitritbildung durch Bacterien, Berichte, Bd. 8, 1875, S. 1214.

[3]) Recherches sur la réduction des nitrates, Ann. agron. t. 23, 1897.

[3]) Van Iterson, Ophoopingsproeven met denitrificeerende bacteriën. Verslagen der Koninkl. Akad. van Wetensch., Afd. Wis- en Natuurk. Juli 1902.

wel dit papier met verdunde jodiumoplossing eene zwakke blauwkleuring geeft, bleek het onmogelijk te zijn de daarbij betrokken stof door uitkoken met water weg te nemen; ook het zoogenaamde „zetmeelvrije" en met fluorwaterstof gezuiverde papier van SCHLEICHER en SCHÜLL vertoonde dezelfde reactie. Somtijds werden linnen en katoen gebruikt, welke weefsels eveneens met verdunde jodiumoplossing eene blauwkleuring vertoonden; alleen watten gaven deze reactie niet. De geringe verontreinigingen, die in de door mij gebruikte cellulose voorkomen, waren echter voor mijne proefnemingen van geene beteekenis, want de aantasting van den celwand werd beoordeeld door de veranderingen, die bij het mikroskopisch onderzoek werden waargenomen.

De beste resultaten verkreeg ik met een papierpap, die bereid werd door Zweedsch filtreerpapier in duinwater fijn te wrijven, waarbij zorg gedragen werd, dat deze pap 2% cellulose bevatte.

Om nu eene flinke denitrificatie met cellulose te verkrijgen, wordt eene flesch van ongeveer 200 Ccm. gevuld met het volgende mengsel:

Duinwater 100, papier 2, KNO_3 0,25, K_2HPO_4 0,05,

en nu wordt geënt met enkele cM^3. grachtmodder.

De flesch wordt, op de wijze, die in mijne vorige verhandeling beschreven is, tot in de hals gevuld om luchttoetreding buiten te sluiten en men cultiveert bij 35°.

Na ongeveer 8 dagen is de werking merkbaar, maar eerst na 12 dagen is flinke gisting ingetreden, waarbij de cellulose door de ontwikkelende gasbellen omhoog gedreven en eene hoeveelheid vloeistof door het slijmerige schuim uit de flesch geperst wordt, terwijl het papier door de stop wordt tegengehouden. Aanvankelijk kan men bij het proces sterke nitrietvorming waarnemen, maar spoedig nemen nitraat- en nitrietgehalte af en na verloop van ongeveer 15 dagen zijn deze verbindingen verdwenen. Men schenkt nu de vloeistof voorzichtig van de cellulosepap af, hetgeen kan geschieden zonder noemenswaardig verlies van papiervezels, doordat deze gemakkelijk samenballen. Daarna vult men de flesch geheel aan met de volgende vloeistof:

Duinwater 100, KNO_3 0,25, K_2HPO_4 0,05.

Het proces begint nu veel sneller dan bij de eerste cultuur, het nitraat verdwijnt in 4 of 5 dagen en door deze bewerking eenige keeren te herhalen, kan men steeds sneller denitrificeerende culturen verkrijgen, waarmede men ten slotte in 1 of 2 dagen 0,5 gram KNO_3, in een volume van 200 cM^3, tot verdwijning kan brengen. Deze wijze van werken is te verkiezen boven het toevoegen eener

nieuwe hoeveelheid KNO_3 aan de oorspronkelijke cultuur, daar men dan niet meer dan $\pm {}^1/_2\,{}^0/_0$ KNO_3 (gerekend ten opzichte van de hoeveelheid gebruikte vloeistof, d. i. $25\,{}^0/_0$ gerekend ten opzichte van de cellulose) tot verdwijning kan brengen, daar het proces dan stil gezet wordt door het gevormde alkali.

Ent men nu uit de sterk denitrificeerende ruwcultuur in eene gesteriliseerde vloeistof en cultiveert men overigens onder dezelfde omstandigheden als boven, dan begint de werking veel sneller dan bij de eerste ruwe proefneming, terwijl daarbij dezelfde verschijnselen optreden. Zelfs bij eene tienmalige herhaling der overenting kon geene verandering in de intensiteit van het proces bemerkt worden.

Behalve papier bleken ook ruwe vlasvezels, watten en linnen denitrificatie te kunnen geven, daarbij werden de watten het moeilijkst aangetast. Met houtzaagsel of turf kon geen denitrificatie worden geconstateerd, terwijl de heer Van Senus (l. c. blz. 104) evenmin aantasting van houtcellulose door echte anaerobe bacteriën heeft kunnen waarnemen. Deze buitengewoon moeilijke aantasting van houtcellulose buiten toetreding van lucht, is, zooals ook deze onderzoeker reeds heeft opgemerkt, wellicht de sleutel voor de verklaring van de vorming van huminstoffen, veen, bruinkool en steenkool.

De verspreiding van de bij de denitrificatie van cellulose betrokken mikroben in grachtmodder moet eene zeer algemeene zijn, daar ieder door mij gebruikt monster de daartoe benoodigde kiemen bevatte. Hoezeer ook in den grond zeer algemeen verspreid, schijnt daarin hun aantal per cM^3. toch geringer te zijn, want bij het gebruik hiervan als infectiemateriaal, treedt het proces later in. Ook in zeewater, afkomstig uit de haven van den Helder, werden steeds mikroben, die met cellulose aanleiding tot denitrificatie kunnen geven, aangetroffen; in hoeverre deze met de landvormen overeenkomen, is nog niet uitgemaakt, maar ik wensch in 't bijzonder de aandacht te vestigen op het feit, dat, tenminste aan de oevers van de zee, cellulose door denitrificatie kan verdwijnen.

De veranderingen, welke de cellulose bij de denitrificatie ondergaat, zijn gedeeltelijk reeds met het ongewapende oog waar te nemen: de witte vezels worden spoedig oranje gekleurd en de weinig samenhangende pap verkrijgt eene slijmerige consistentie. Mikroskopisch blijkt, dat reeds vrij spoedig na de enting sommige vezels door een bacteriënslijm worden ingehuld, terwijl dit na langdurige cultuur met nagenoeg alle vezels het geval is. Aanvankelijk is binnen dit slijm de geheele vezel nog zeer duidelijk zichtbaar, maar langzamerhand valt deze tengevolge van de aantasting geheel uiteen in losse fibrillen en ten laatste vindt men nog slechts enkele stukjes cellulose terug of komt

de vezel geheel tot verdwijning (fig. 1). Zeer overtuigend wordt deze aantasting der cellulose, wanneer men, in plaats van papierpap, stroken filtreerpapier gebruikt. Door herhaalde malen nieuw nitraat toe te voegen, kan men dan tenslotte bacteriënvliezen overhouden, die nog volkomen de vorm der papierstroken bezitten, maar waarin men slechts verspreide, in fibrillen uiteengevallen of nog verder aangetaste vezels aantreft. Daar, zooals wij boven vermeld hebben, de houtstof niet door denitrificeerende bacteriën wordt aangetast, vindt men de weinige ring-, spiraal- en stippelvaten, die het filtreerpapier als verontreiniging bevat, onaangetast in dit slijm terug. Fig. 2 geeft het beeld van twee sterk opgeloste papiervezels (α) en eenige niet aangetaste houtelementen (β, γ en δ), die in dergelijke vliezen worden aangetroffen.

De gassen, die bij de denitrificatie van cellulose vrijkomen, en waarvan eenige liters werden verzameld, bleken uitsluitend te bestaan uit stikstof en koolzuur, geen spoor waterstof, methaan of stikstofoxyduul werd aangetroffen.

Wat de mikroörganismen betreft, die bij dit proces betrokken zijn, zoo neemt men mikroskopisch in het genoemde bacteriënslijm, dat uit eene zeer fijnkorrelige substantie bestaat, zeer kleine, staafvormige bacteriën waar (fig. 1) en verder kan men in de culturen nog infusoriën, amoeben, monaden, spirillen, andere kleine bacteriën en vibrionen onderscheiden; grootere staafbacteriën en sporenvormers werden niet aangetroffen. Dat de bij het proces betrokken bacteriën geen sporenvormers zijn, bleek ook daarnit, dat geen gepasteuriseerd materiaal van welken oorsprong ook : grond- of grachtmodder, tot denitrificatie met cellulose aanleiding kan geven.

Vele proefnemingen zijn verricht om de bij de denitrificatie betrokken bacteriën te isoleeren, echter steeds met negatief resultaat. Bij nitzaaiing op vleeschgelatine en cultuur bij 24°, verkreeg ik meermalen reinculturen van *Bacillus stutzeri* NEUM. en LEHM., welke bacterie ook in die gevallen, waarin andere denitrificeerende bacteriën aanwezig waren, in groot aantal werd aangetroffen, zoodat de denitrificatie met cellulose eene nieuwe ophoopingsproef voor deze belangrijke soort blijkt te zijn. Bij het gebruik van vleeschagar of van een der volgende cultuurbodems :

Duinwater 100, agar 2, natr. lactaat 2, KNO_3 0,05, K_2HPO_4 0,05,

" " glucose 2, KNO_3 0,05, K_2HPO_4 0,05,

en cultuur bij 35° werden naast *B. stutzeri* nog andere bacteriënsoorten gevonden en bijna altijd waren dit ook denitrificeerende. Zeer dikwijls trad een slijmerige kolonie van een onbewegelijke niet-sporenvormende denitrificeerende bacterie op den voorgrond, terwijl in andere gevallen een zwak denitrificeerende kleine spiril

kon worden geïsoleerd. Met geen dezer vormen en met geen combinatie daarvan kon echter blijvende denitrificatie met papier worden verkregen, zelfs het ruwe mengsel, zooals het op de platen opkwam, was daartoe niet in staat. Dat deze bacteriën een tijdelijke, zwakke gasontwikkeling konden veroorzaken, hetgeen mij aanvankelijk deed vermoeden, dat de aantasting der cellulose door gewone denitrificeerende bacteriën mogelijk was, moet worden toegeschreven aan de in de cellulose aanwezige kleine hoeveelheden van verontreinigingen. Toch meen ik te mogen aannemen, dat wij hier niet met een anaerobe, maar met een aerobe bacterie te maken hebben en wel vooreerst, omdat alle bekende denitrificeerende bacteriën aeroob zijn en slechts in tegenwoordigheid van salpeter anaeroob werken, in de tweede plaats, omdat methyleenblauw niet gereduceerd wordt, wanneer het wordt toegevoegd aan een medium, waarin cellulose denitrificeert, terwijl in culturen van de bekende anaerobe deze verbinding steeds ontkleurd wordt. Wij moeten dus hieruit concludeeren, dat de bij de denitrificatie der cellulose betrokken bacterie niet op de gebruikte voedingsbodems opkomt of daarop onmiddellijk zijn denitrificeerende eigenschappen verliest.

Vergelijken wij nu de waterstof en methaangisting met de denitrificatie, dan vinden wij de volgende punten van verschil:

1°. Bij de waterstof en de methaangisting zijn koolzuur en waterstof of koolzuur en methaan de gasvormig ontwijkende producten.

2°. Daarbij moet krijt aan de culturen worden toegevoegd, teneinde het gevormde boterzuur en azijnzuur te neutraliseeren, terwijl in ons geval kalimcarbonaat uit de salpeter gevormd wordt en zich geen vluchtige zuren laten aantoonen.

3°. Die processen hebben plaats in een medium, waarin sulfaten tot H_2S kunnen gereduceerd worden, zoodat daarin methyleenblauw ontkleurd wordt. Bij mijne proefnemingen is sulfaatreductie geheel uitgesloten, zoolang er nog sporen nitraat of nitriet aanwezig zijn.

4°. De methaan en waterstofgisting worden veroorzaakt door betrekkelijk groote, goed gekarakteriseerde sporenvormers, onze denitrificatie door zeer kleine, niet-sporenvormende bacteriën.

De snelheid, waarmede de cellulose bij de denitrificatie verdwijnt, is omstreeks dezelfde als die bij de methaan of waterstofgisting dezer stof. Zoo kon ik in een volume van 500 cM³. in 1 maand tijd, bij het gebruik van 36 gram KNO_3, 8 gram cellulose tot op eenige vezels na volkomen tot verdwijning brengen. De hoeveelheid KNO_3, die theoretisch hiervoor vereischt wordt, bedraagt slechts 24 gram; dat er meer nitraat gebruikt is, wordt verklaard uit het feit, dat een deel daarvan, bij mijne wijze van werken, met de uitgeperste vloei-

stof verloren ging. Omelianski bracht met behulp van de waterstofgisting in een volume van 3 Liter, in $3^1/_2$ maand, 41,6 gram cellulose tot oplossing en in een volume van ongeveer 1 Liter in 5 maanden ± 12 gram, welke snelheden dus met de door mij gevonden waarden voor de denitrificatie, overeenkomen.

Tegenover de denitrificatie van salpeter onder den invloed van cellulose staat het belangrijke feit, dat in tegenwoordigheid van deze laatste stof de nitrificatie van ammonuimzouten en van nitriet onveranderd kan doorgaan, zooals reeds is aangetoond door Omelianski [1]), die het nitrietferment op papier cultiveerde. Het bleek ons eveneens, dat wanneer eene geringe hoeveelheid cellulose (ongeveer 0,05%) in eene dunne laag van een der volgende cultuurvloeistoffen:

Duinwater 100, NH_4Cl 0,05, K_2HPO_4 0,05,
" " KNO_2 0,05, " 0,05,

werd gebracht, na enting met grond, nitrificatie van ammoniumzouten zoowel als van nitriet werd waargenomen.

Reeds in mijne vorige verhandeling heb ik er op gewezen, dat nitrificatie en denitrificatie naast elkander in tuingrond kunnen voorkomen en dat de aeratie beslist welk van deze processen op den voorgrond treedt, dezelfde gevolgtrekking kan dus nu gemaakt worden voor cellulose als bodemmateriaal. Eene nadere beschouwing leert evenwel, dat niet in hetzelfde deeltje de beide processen gelijktijdig kunnen optreden, maar dat hierbij een localisatie moet plaats vinden, derwijze, dat in het deeltje waar nitrificatie optreedt, sterke aeratie noodzakelijk is, terwijl een onvolledige luchttoetreding juist voor het tot stand komen van de denitrificatie noodig is.

Gelijk reeds vroeger is opgemerkt, heeft bij de denitrificatie in tegenwoordigheid van cellulose eerst nitrietvorming plaats en daar cellulose de oxydatie van dit nitriet tot nitraat volstrekt niet tegenhoudt, zullen deze beide processen, naast elkaar verloopende, tot een voortdurend verdwijnen der cellulose kunnen aanleiding geven.

Wij zien dus, dat deze processen de cellulose in den bodem en in de wateren tot verdwijning moeten kunnen brengen, waardoor de groote beteekenis daarvan voor de zelfreiniging en voor de biologische zuivering van afvalwater bijzonder duidelijk wordt.

2. *De aerobe aantasting van cellulose door bacteriën.*

Om op de bovenbeschreven wijze nitrificatie in tegenwoordigheid van cellulose aan te toonen, mag slechts eene geringe hoeveelheid

[1]) Kleinere Mitteilungen über Nitrifikationsmikroben I, Centrbl. f. Bakt. Abt. II, Bd. 8, 1902, S. 785.

dezer stof ($\pm$ 0,05%) aanwezig zijn, bij het gebruik eener grootere quantiteit, bijv. 2%, verandert de aard van het proces volkomen. Dit moet worden toegeschreven aan eene sterke aantasting der cellulose door aerobe bacteriën, die in het laatste geval plaats heeft en waardoor eene groote hoeveelheid oplosbare organische stof ontstaat, die de nitrificatie onmogelijk maakt. Men kan dit laatste verschijnsel het best waarnemen, wanneer men gebruik maakt van het volgende cultuurmedium:

Duinwater 100, papier 2, NH_4Cl 0,1, K_2HPO_4 0,05, krijt 2.

In plaats van NH_4Cl kan men ook KNO_2 (0,1), KNO_3 (0,1), pepton (0,1) of $MgNH_4PO_4$ (in onbepaalde hoeveelheid) toevoegen. Men cultiveert bij 28—35° in ERLENMEIJER-kolven in eene laag van 0,5—1 cM. dikte, dus onder zeer aerobe omstandigheden, zoodat men bij het gebruik van KNO_2 of KNO_3, althans in den aanvang, geen denitrificatie te verwachten heeft.

Gebruikt men als infectiemateriaal grachtmodder, dan neemt men na 5 of 6 dagen reeds flinken groei waar, terwijl de cellulose oranje gekleurd wordt en zelfs na 3 of 4 weken tot eene dunne brei kan uiteenvallen. Mikroskopisch blijkt, dat men door deze proef, behalve de cellulose-oplossende bacteriën, eene zeer rijke ophooping van spirillen verkrijgt, die echter zelve de cellulose volstrekt niet aantasten (fig. 8). Ik heb deze proefneming meermalen herhaald en steeds met hetzelfde resultaat, de culturen bleken altijd bijzonder rijk aan spirillen te zijn en daarbij werd eene groote verscheidenheid in soorten aangetroffen. Meestal werden verschillende soorten in eenzelfde cultuur gevonden, groote spirillen met meerdere windingen naast kleine zeer bewegelijke, maar somtijds gebeurde het ook, dat het bij beschouwing onder den mikroskoop scheen, alsof men met reinculturen van bepaalde spirillen te maken had; dit verschillende resultaat staat ongetwijfeld in verband met den aard van de kiemen in het gebruikte infectiemateriaal. Dikwijls treft men echter naast de spirillen, infusoriën, monaden, amoeben, en kleine bacteriënsoorten aan, somtijds ook staafbacteriën en sporenvormers, maar steeds blijven de spirillen de overhand behouden.

Ent men dergelijke culturen in hetzelfde steriele medium over, dan blijft het hoofdkarakter hetzelfde, maar de groei treedt sneller in en meestal worden ook de spirillen tot een geringer aantal soorten beperkt, zoodat men ten slotte dikwijls eene enkele soort overhoudt.

Hier is het wellicht de plaats te vermelden, dat eene ophooping van spirillen ook op andere wijze kan verkregen worden, nl. door gebruik te maken van eene voedingsvloeistof der volgende samenstelling:

Duinwater 100, calciumlactaat 2, pepton 0,05, K_2HPO_4 0,05, die geïnfecteerd wordt met een weinig grachtmodder.

Bij temperaturen van 28—37° en cultuur in Erlenmeyer-kolven vormen zich hierin steeds buitengewoon rijke spirillenculturen. Het zou evenwel overhaast zijn hieruitaf te leiden, dat lactaat als voorbijgaand afbrekingsproduct der cellulose optreedt.

Behalve door den sterken mikrobengroei is de aantasting der cellulose ook aan de vezel zelve mikroskopisch zeer duidelijk waar te nemen. Hierbij ziet men, dat, evenals in het geval van de denitrificatie, de vezel door een bacteriënslijm wordt ingehuld, waarin men steeds een zeer klein staafje en somtijds een grooten mikrokok aantreft, welke laatste overigens zelf de cellulose niet aantast, maar de oplossing door de kleine bacterie zeer begunstigt. De aantasting heeft ongetwijfeld door het eerstgenoemde staafje plaats, want somtijds hebben wij culturen verkregen, die uitsluitend deze soort bevatten.

Dat de aantasting hier volkomen aeroob plaats heeft, volgt uit de waarneming, dat zij begint aan de oppervlakte der cultuur en ook even goed plaats heeft, wanneer in eene zeer dunne laag wordt geëntiveerd.

Door de oplossing der cellulose kan het zuurstofverbruik in de culturen zoo groot worden, vooral bij het gebruik van dikkere lagen cellulosepap, dat anaerobe processen mogelijk worden. Is er dan nog nitraat of nitriet in de cultuur aanwezig, dan zal denitrificatie intreden, maar wanneer deze verbindingen reeds ontleed zijn of wanneer oorspronkelijk eene andere stikstofbron was toegevoegd, dan worden de waterstof- en methaangisting mogelijk. In het laatste geval neemt men dan mikroskopisch de zeer karakteristieke staafjes met kopsporen waar, die zich tegen de vezels ophoopen. In dit anaerobe stadium worden de spirillen grootendeels verdrongen, maar de aantasting is nu veel sterker dan toen zij uitsluitend aeroob plaats had, zoodat de papierpap in korten tijd grootendeels is opgelost en een bacteriënslijm achterblijft.

Bij het gebruik van grond in plaats van grachtmodder als infectiemateriaal, neemt men in hoofdzaak dezelfde verschijnselen waar, alleen vindt men dan niet die verscheidenheid in spirillensoorten, welke met grachtwater wordt geconstateerd. Meestal treedt nu een korte, dikke, gekorrelde spiril, met eene halve winding, sterk op den voorgrond en ik ben er in geslaagd deze soort, die ook reeds vroeger is waargenomen [1]) in reinecultuur te brengen.

Ook met zeewater werd bij dezelfde proefneming eene aantasting

[1]) Beijerinck Ueber oligonitrophile Microben. Centrbl. f. Bakt. Abt. II, 1901 Bd. 7, S. 574.

der cellulose geconstateerd en merkwaardiger wijze eveneens eene ophooping van verschillende soorten van spirillen verkregen. Ook daar kan in het anaerobe stadium de aantasting plaats vinden door een anaeroben sporenvormer, die veel overeenkomst met de bacteriën der waterstof- en methaangisting vertoont, maar daarvan toch in vorm verschillend is.

In de isoleering van de bij de aerobe aantasting betrokken bacteriën ben ik evenmin geslaagd als in het bovenbeschreven geval van de denitrificatie. Bij uitzaaiing op vleeschgelatine of vleeschagar kwamen tal van verschillende bacteriënsoorten op: *fluorescenten*, *B. coli commune*, *B. subtilis*, *B. mesentericus* en verschillende mij onbekende, maar geen dezer soorten en geen combinatie daarvan was in staat in het beschreven cultuurmedium de cellulose aan te tasten.

Het aldus gewonnen resultaat, dat cellulose kan worden aangetast door algemeen in de natuur verspreide, aerobe bacteriën wordt op eene bijzonder overtuigende wijze bevestigd door de volgende proefneming:

In een glasdoos brengt men twee schijven Zweedsch filtreerpapier, waartusschen poedervormig $MgNH_4PO_4$ is gebracht en overgiet met eene oplossing van 100 duinwater, 0,05 K_2HPO_4. Brengt men nu op de zoo toebereide plaat een weinig water, waarin humus, tuingrond of nog beter grachtmodder is opgeschud en cultiveert men bij 24—28°, dan komen na 4 à 5 dagen geel-bruine vlekken op het papier te voorschijn, die mikroskopisch uit bacteriën blijken te bestaan. Deze vlekken breiden zich met groote snelheid uit en het is een hoogst interessant verschijnsel hoe in korten tijd het witte filtreerpapier met de roestkleurige cultuur bedekt is. Daarbij heeft flinke aantasting der papiervezel plaats, hetgeen in de eerste plaats daaruit blijkt, dat het papier juist ter plaatse, waar de bruine bacterie inwerkt, geheel week en papperig wordt, zoodat het langs de randen van de stukjes $MgNH_4PO_4$ inzakt en allen samenhang verloren heeft. Zeer overtuigend wordt dit verschijnsel, wanneer men linnen of katoen inplaats van papier gebruikt, dan heeft het aanvankelijk zeer sterk aaneengehechte weefsel op de plaats, waar de vlekken optreden, na ongeveer 10 dagen allen weerstand verloren en reeds na 15 dagen, komen bij het voorzichtig overgieten met water, groote gaten op de plaatsen, waar het weefsel is aangegrepen.

Mikroskopisch blijkt hier de sterke aantasting van de vezel plaats te hebben (fig. 3) door eene bruine, sterk bewegelijke, zeer kleine staafbacterie (*Bacillus ferrugineus*) (fig. 4), terwijl de vezel ook hier door een slijm omhuld wordt, waarin in vele gevallen dezelfde mikrokok als genoemd op pag. 816 werd aangetroffen (fig. 5 en

6). Bij de gecombineerde werking van deze twee bacteriën kan de vezel geheel verdwijnen en een mikrokokkenslijm achterblijven; men krijgt dan een beeld als in fig. 7. Naast amoeben en monaden worden verder ook andere kleine bacteriën aangetroffen; van anaeroben, zooals de bacteriën der waterstof en methaangisting is geen sprake, want de werking geschiedt zoo aeroob mogelijk, ze kan bijvoorbeeld zeer goed plaats vinden in filtreerpapier, waarin aan beide zijden de lucht toetreedt.

Bij overenting van de bruine vlekken op vooraf gesteriliseerde papierschijven, waartusschen $MgNH_4PO_4$ is gestrooid en die overgoten zijn met eene steriele oplossing van 0,05% K_2HPO_4 in duinwater, blijft het verschijnsel constant. Bij enting in de bovenbeschreven cellulosepap, wordt eene cultuur verkregen, die herinnert aan de culturen, die daarin rechtstreeks uit grachtmodder of grond worden waargenomen, alleen treden nu daarin geen spirillen op, daar deze in de aerobecultuur op de papierschijven niet tot ontwikkeling zijn gekomen, omdat zij mikro-aerophiel zijn. Omgekeerd konden ook somtijds uit de culturen in papierpap bruine vlekken op papier schijven verkregen worden, zoodat de aantasting der cellulose in beide gevallen door dezelfde mikrobe kan plaats hebben. Daar ik echter ook enkele malen kleurlooze vlekken op de schijven waarnam, veroorzaakt door een grooter, slijmafscheidend staafje en ook de papierpapculturen vaak zeer weinig gekleurd zijn, moet men aannemen, dat meerdere mikroben de cellulose aeroob kunnen aantasten, maar daaronder is de bruine pigment bacterie (*B. ferrugineus*) de meest voorkomende.

Bij het gebruik van zeewater werden soortgelijke bruine vlekken waargenomen, die bij enting op papier zonder 3% NaCl geene aantasting gaven, waaruit volgt, dat wij hier met eene voor de zee specifieke bacterie te maken hadden.

Ik heb meerdere proeven op verschillende cultuurgronden genomen om de zeer interessante bruine pigment-bacterie, die de cellulose aantast, te isoleeren, waartoe ik vooral werd aangespoord door de waarneming, dat het ruwe bacteriënmengsel, zooals het op verschillende voedingsbodems opkomt, dikwijls bij het uitstrijken op papier opnieuw de bruine vlekken voortbracht, zoodat op deze bodems blijkbaar de betrokken bacterie levend was gebleven. Toch ben ik er ook in dit geval niet in geslaagd eene soort te isoleeren, die alleen of in combinatie met andere bacteriën de bruine vlekken op het papier kon veroorzaken. Wel kon ik uit die vlekken steeds een bruine en een gele soort isoleeren, en meestal waren deze daarin in groot aantal aanwezig, maar eene aantasting der cellulose met reinculturen kon,

evenmin als in het geval van de denitrificatie, worden bereikt, zonder dat de reden daarvan duidelijk is geworden.

De aerobe aantasting van zuivere cellulose, alsmede de in dit onderzoek niet besproken, moeilijkere aerobe aantasting van den verhouten celwand[1]), moeten, evenals de denitrificatie, die alleen voor zuivere cellulose mogelijk is en buiten luchttoetreding plaats vindt, eene belangrijke rol spelen bij het verdwijnen van plantaardige stoffen in de natuur. Zoo moet het bekende feit, dat palen, die gedeeltelijk in, gedeeltelijk boven water staan, juist aan de grens van lucht en water sterk worden aangetast, het afbreken van touw, dat in water hangt, juist aan de oppervlakte daarvan, alsmede het aerobe vermolmen van hout, voornamelijk worden toegeschreven aan de werking van aerobe aantasters. Van Senus (l.c. 103), wien deze feiten bekend waren, achtte de mogelijkheid van eene aantasting door aerobe bacteriën niet buitengesloten, maar vond ze onwaarschijnlijk „daar nog nimmer een verschijnsel een diergelijk feit deed vermoeden."

Dat werkelijk de boven beschreven, geel-bruine pigment-bacterie ook in de natuur eene belangrijke rol speelt bij het verdwijnen der cellulose, bleek mij uit de volgende proefneming:

Den 14den October 1902 werden in den grond van den tuin van het Bacteriologisch Laboratorium op ongeveer 15 cM. diepte beneden de oppervlakte, een linnen doek met rood gekleurden rand en op twee andere plaatsen vier vel filtreerpapier, horizontaal begraven. Deze weefsels bleven gedurende den afgeloopen winter onaangeroerd onder de aarde en bij het opgraven den 22sten Maart 1903 bleek, dat van het filtreerpapier geen spoor meer was terug te vinden, terwijl de linnen doek week en papperig was geworden, allen samenhang verloren had en slechts in stukken uit den grond te nemen was; alleen de roode rand had de oorspronkelijke structuur behouden. Het oorspronkelijk witte weefsel had dezelfde geel-bruine kleur aangenomen, die mij uit de culturen op de papierschijven zoo goed bekend was, terwijl bij mikroskopisch onderzoek de vezels zeer sterk aangetast en in fibrillen uiteengevallen bleken te zijn en naast schimmels en amoeben slechts kleine bacteriën werden waargenomen. Bij het uitstrijken van enkele, door afwasschen zorgvuldig van de aanhangende aarde bevrijde vezels op de bovenbeschreven wijze bereide filtreerpapierschijven, verkreeg ik reeds na 3 dagen de zich snel uitbreidende geel-bruine vlekken van *B. ferrugineus*. Wel kon

[1]) Deze groote bestendigheid van houtcellulose tegen het mikrobenleven is in lijnrechten strijd met de gemakkelijke vergankelijkheid van houtcellulose-papier onder chemische invloeden.

uit het linnen ook eene cellulose aantastende schimmel: *Mycogone puccinioïdes*, worden geïsoleerd, maar het feit, dat de geel-bruine pigmentbacterie in de natuur eene belangrijke rol speelt, is door deze proefneming overtuigend bewezen.

3. *De aantasting van cellulose door schimmels.*

Dat cellulose door bepaalde fungi kan worden aangetast, is het eerst geconstateerd door DE BARY [1]) voor *Peziza sclerotium*, hetzelfde werd door KISSLING [2]) en door MARSHALL WARD [3]) gevonden voor eene soort *Botrytis*, door BEHRENS [4]) voor *Pseudodematophora*, *Botrytis vulgaris*, *Cladosporium herbarum* en *Aspergillus glaucus*. Deze laatste onderzoeker vond geene aantasting door *Mucor stolonifer*, *Penicillium glaucum* en *Penicillium luteum*. KOHNSTAMM [5]) bereidde een cellulose aantastend enzym uit *Merulius lacrymans*, de huiszwam, terwijl door WENT [6]) werd aangetoond, dat *Monilia sitophila*, de ontjomschimmel van Java, in staat is cellulose in oplossing te brengen, en KONING [7]) heeft gevonden, dat een der meest algemeene humusbewoners uit het bosch te Spaarnwoude, *Trichoderma koningii* dezelfde eigenschap bezit.

Wij zijn er in geslaagd eene proefneming te vinden, waarmede men de cellulose aantastende schimmels direct en met groote zekerheid uit de natuur kan isoleeren. Daartoe worden in een glasdoos twee steriele schijven Zweedsch filtreerpapier gebracht en deze worden bevochtigd met de volgende vloeistof:

Duinwater 100, NH_4NO_3 0,05, KH_2PO_4 0,05.

Als infectiemateriaal kan men grond of humus gebruiken, maar de beste resultaten worden verkregen door de doos ongeveer 12 uur open aan de lucht te laten staan. Wanneer men daarna cultiveert bij

---

[1]) Ueber einige Sklerotien u. Sklerotienkrankheiten, Bot. Zeit. 1886, S. 377.

[2]) Zur Biologie der *Botrytis cinerea*, Diss. Dresden, 1889, (gecit. n. J. BEHRENS).

[3]) A lily disease, Annals of Botany, Vol. II, 1888/89, p. 346.

[4]) Trockene u. nasse Fäule des Tabaks. Der „Dachbrand", Zeitschr. f. Planzenkr. Bd. III, 1893, p. 84. — Untersuch. über den Würzelschimmel der Reben, Centr.bl. f. Bakt., Abt. II, Bd. 3, 1897, S. 584. — Beitrage zur Kenntniss der Obstfäulnis, Centrbl. f. Bakt. Abt. II, Bd. 4, 1898, S. 514. — Unters. über die Gewinn. der Hanffaser durch natürl. Röstmethoden, Centrbl. f. Bakt. Abt. II, Bd. 8, 1902. S. 114.

[5]) Amylolytische, glucosidsp., proteolyt. u. cellulose lösende Fermente in holzbewohnenden Pilzen. Beihefte z. Bot. Centrbl. Bd. 10, Heft 2, 1901., S. 90.

[6]) Over den invloed van de voeding op de afscheid. v. enzymen door Monilia sitophila. Versl. der Koninkl. Akad. van Wetensch., Afd. Wis- en Natuurk. 26 Jan. 1901. — Ueber den Einflus der Nahrung auf die Enzymbildung durch *Monilia sitophila* (MONT) SACC Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. 36, Heft 4, S. 643.

[7]) Genootsch. ter Bev. v. Nat. en Heelk. te A'dam, 2e serie, dl. IV, Afd. 5, Zitting 7 Dec. 1901.

24°, terwijl men zorg draagt, dat het papier vochtig blijft, beginnen reeds na 5 à 6 dagen schimmelkoloniën zichtbaar te worden, maar eerst na 14 dagen of drie weken krijgt men een goed inzicht in den enormen rijkdom dezer culturen en dan is men verrast over het groote aantal schimmelsoorten, dat op deze wijze te voorschijn komt. Allerlei vormen, die men op moutgelatine zelden of nooit aantreft, vindt men op deze papierplaten in groot aantal. Wel kunnen die soorten ook zeer goed op moutgelatine groeien, maar de kiemen, zooals die in de natuur voorkomen, vinden daarop blijkbaar een ongunstigen ontkiemingsbodem. Ook is een voordeel van het cultiveeren op deze papierplaten, dat daarop het ontstaan van peritheciën en pycnidiën, die op rijke voedingsbodems dikwijls zeer moeilijk tot ontwikkeling komen[1]), op eene bijzonder overzichtelijke wijze wordt waargenomen.

Het bleek bij de beschreven wijze van cultiveeren, dat zoowel in den tuin als in de lokalen van het Bacteriologisch Laboratorium een voortdurende regen van sporen van cellulose aantastende schimmels neervalt. Zoo werden 11 Maart, bij droge weersgesteldheid maar bij een vochtigen toestand van den bodem, op eene plaat van 275 cM². oppervlakte, nadat deze 12 uur in de vrije buitenlucht van den tuin open gestaan had, 152 aantastende schimmels verkregen, waaronder ± 35 verschillende soorten herkenbaar waren. Daar deze sporen ook voortdurend op den bodem moeten vallen, zoo men verwachten, dat de grond buitengewoon rijk aan levende schimmels is, en het bleek uit proefnemingen, dat dit voor de oppervlakte van den tuingrond ook werkelijk het geval is, maar in veel minder mate dan men uit den bovengenoemden regen zou verwachten, terwijl in de diepere grondlagen het aantal schimmels nog veel geringer blijkt te zijn. Hieruit schijnt te volgen, dat de op den grond gevallen sporen, meerendeels spoedig afsterven.

Om de door de „papierproef" geïsoleerde Fungi in reinculuur te brengen, werd materiaal van de ruwculturen overgebracht op moutgelatine, waarbij het bleek, dat de schimmels meestal zeer verontreinigd waren door bacteriën, waarvan zij echter door één overenting geheel te bevrijden waren. Deze bacteriën zijn saprophyten, die de cellulose niet aantasten, maar groeien ten koste van de producten, die door de werking der schimmels op de cellulose ontstaan. Dit resultaat was te verwachten, want, gelijk in de vorige paragraaf werd uiteengezet, leven de cellulose-aantastende bacteriën op zwak alkalischen grond, terwijl bij de schimmelcultuur de reactie, tengevolge van het gebruikte KH_2PO_4, zuur is.

[1]) Vgl.: Molliard, Rôle des bactéries dans la production des périthèces des *Ascobolus*, C. R. t. 136, 1903, p. 899.

Ten einde geheel zeker te zijn van de reinculturen der schimmels, werden ten slotte strooiculturen van de sporen op moutgelatine gemaakt.

De volgende, bij deze culturen aangetroffen soorten, zijn aan een nader onderzoek onderworpen :

1. *Sordaria humicola* Oud.
2. *Pyronema confluens* Tul.
3. *Chaetomium kunzeanum* Zopf.
4. *Pyrenochaeta humicola* Oud.
5. *Chaetomella horrida* Oud.
6. *Trichocladium asperum* Harz.
7. *Stachybotrys alternans* Oud.
8. *Sporotrichum bombycinum* (Corda) Rabh.
9. " *roseolum* Oud. en Beijer.
10. " *griseolum* Oud.
11. *Botrytis vulgaris* Fr.
12. *Mycogone puccinioïdes* (Preuss) Sacc.
13. *Stemphylium macrosporoïdeum* (B. en Br.) Sacc.
14. *Cladosporium herbarum* (Pers.) Link.
15. *Epicoccum purperascens*. Ehrenb.

Bij de determineering dezer soorten, waarvan de 9^e[1]), 1^e en 4^e nieuw zijn, hebben wij den welwillenden steun genoten van prof. Dr. C. A. J. A. Oudemans, wien wij daarvoor onzen dank betuigen.

Ten einde de aantasting der cellulose door de geïsoleerde soorten te beoordeelen en om tevens hunne fructificatie te bestudeeren, werden de reinculturen geënt op papierschijven, die na steriliseeren gedrenkt waren met de bovengenoemde oplossing. Daarbij bleek het wenschelijk te zijn, dat men, in plaats van de sporen op het papier te brengen, deze daarin steekt en daarna met behulp van de platinadraad het papier daar ter plaatse tot een papje maakt. Men cultiveert bij 24°, terwijl men zorg draagt, dat het papier vochtig blijft, waartoe het voordeelig bleek te zijn, in plaats van water, de genoemde vloeistof te gebruiken, daar vooral de stikstof vrij snel verbruikt wordt. De bovengenoemde schimmels groeien alle over de papierschijven, vormen op zeer karakteristieke wijze hunne fructificatieorganen en maken dikwijls intensief gekleurde bruine, zwarte en roode pigmenten, die in de papiervezel trekken. Interessant zijn de op deze wijze verkregen culturen van *Chaetomium kunzeanum*, die donkerbruine peritheciën vormt, waarvan de ascen acht grijze sporen bevatten en die soms een carmijnrood pigment produceert; van *Chaetomella horrida*, die fijne zwart-behaarde pycnidiën

[1]) Nederl. Kruidkundig Archief, Januari, 1903.

vormt en vooral ook van *Pyrenochaeta humicola*, die een donkerzwart, tegen zuren en alkaliën bestand pigment maakt, dat de vezels intensief kleurt en geheel herinnert aan de humuskleurstoffen. Deze laatste soort bleek echter beter te cultiveeren te zijn op alkalischen bodem, zoodat daarvoor papierschijven, waartusschen $Mg\,NH_4\,PO_4$ was gestrooid, werden gebruikt. Merkwaardig is verder de cultuur van *Sordaria humicola*, daar deze ascomyceet alleen dan in staat is op papierschijven peritheciën te vormen, wanneer daarin geen ammoniak of nitraat meer kan worden aangetoond. Zeer welig ontwikkelen zich op de schijven, behalve de bovengenoemde soorten, ook *Trichocladium asperum*, *Mycogone puccinioïdes* en *Stemphylium macrosporoïdeum*, welke drie soorten in hunne morphologische, zoowel als physiologische eigenschappen groote overeenkomst vertoonen. Ook *Epicoccum purpurascens* groeide sterk op het papier en maakte daarmit een purperrood pigment. Deze laatste soort trof ik meermalen in de lucht en ook (naast *Cladosporium herbarum*) op halfvergane bladeren van *Populus balsimifera* aan.

Nog op andere wijze als op papierschijven werden culturen van deze schimmels op cellulose gemaakt en wel in Erlenmeyerkolven, waarin een dunne laag van de volgende cultuurvloeistof was gebracht:

Duinwater 100, papier 2, $NH_4\,NO_3$ 0,05, $KH_2\,PO_4$ 0,05.

Bij de cultuur bleek nieuwe toevoeging van $NH_4\,NO_3$ dikwijls zeer voordeelig te zijn. Op deze pap groeien de cellulose aantasters nog sterker dan op de papierschijven en in 3 à 4 dagen is de cellulose door het mycelium tot een samenhangende massa verbonden. Later treden dan ook hier de fructificatieorganen op, zelfs werd bij *Botrytis cinerea* sklerotiënvorming waargenomen.

De waarnemingen, waaruit met zekerheid tot eene aantasting der cellulose moet besloten worden, zijn de volgende: Sterke groei op de papierschijven en op de papierpap. Wel kunnen de verontreinigingen daarvan aanleiding geven tot een zwakken groei van schimmels, die cellulose niet aantasten, maar bij deze soorten staat de ontwikkeling reeds zeer spoedig stil. Geheel overtuigend wordt de aantasting bij het mikroskopeeren van culturen op filtreerpapierpap, wanneer deze lang gestaan hebben. Het valt daarbij dadelijk op hoe een groot aantal vezels een oplossingsproces heeft ondergaan; soms zijn loodrecht op de vezelrichting poriën ontstaan, soms zijn de vezels uiteengevallen in fibrillen. Fig. 9 onzer plaat geeft het beeld van eene dergelijke aantasting door *Mycogone puccinioïdes*; daarin zijn de fibrillenstructuur en de genoemde poriën zichtbaar.

Ook door directe weging kan men een oordeel krijgen over de sterkte der aantasting. Daartoe werd op een dubbele filtreerpapier-

schijf een cultuur gemaakt van *Mycogone puccinioïdes*, terwijl twee even zwaar wegende schijven als controle dienden. Na eene cultuur van 40 dagen en droging, wogen de eerste schijven, waarvan het sterk ontwikkelde mycelium niet verwijderd was, 1,00 gram, de controleschijven wogen droog 1,16 gram, zoodat hier ongeveer 14 % der cellulose was verdwenen. Een gelijke proef met *Trichocladium asperum* gaf een verlies van 9 %. Deze groote verliezen aan stof kunnen niet anders verklaard worden als door de oxydatie der uit de cellulose gevormde producten onder den invloed van het ademhalingsproces. Ook met de filtreerpapierpap werd de oxydatie der cellulose bestudeerd en wel door weging van de hoeveelheid koolzuur, die bij eene cultuur van *Chaetomium kunzeanum* daaruit vrij kwam. Hiermede kon, bij een cultuur van 28 dagen, eene oxydatie van ongeveer 4 % der cellulose worden waargenomen, eene hoeveelheid, die zóó groot is, dat aantasting der cellulose daarbij buiten twijfel blijft.

Bij de cultuur der schimmels op den volgenden bodem:

Duinwater 100, agar 2, NH_4NO_3 0,05, KH_2PO_4 0,05

werd geen of zeer zwakke groei waargenomen, maar zoodra hierin cellulose werd toegevoegd, trad sterke ontwikkeling in, waaruit dus het verrassende feit volgt, dat agar een veel minder goed voedsel is voor deze schimmels dan cellulose. De bij deze proeven gebruikte cellulose moet zeer fijn verdeeld zijn en werd bereid door watten te behandelen met geconcentreerd zoutzuur, bij welke bewerking de katoenvezels uiteenvallen in zeer kleine stukjes. Beter nog bleek een praeparaat te zijn, bereid op de volgende wijze: Papier, dat door behandeling met sterke natronloog is omgezet in natroncellulose, lost gemakkelijk op in natriumxanthogenaat tot eene licht gele vloeistof: de „Viskose" van Cross en Bevan [1]), die gezuiverd wordt door het cellulosexanthogenaat met alcohol te praecipiteeren en deze verbinding op te lossen in water; hieruit wordt met verdund zoutzuur de cellulose in amorphen, zeer zuiveren toestand gepraecipiteerd. Ik heb dit praeparaat te danken aan den heer de Jongh Scheffer, die het in het Chemisch Laboratorium der Polytechnische School bereidde.

Het bleek mij, dat bij het cultiveeren op deze agarcellulose, de groei geheel afhangt van de hoeveelheid toegevoegde cellulose, met zeer weinig werd zwakke, met veel, sterke groei waargenomen.

Evenals bij de door de bovengenoemde waarnemers onderzochte schimmels, liet zich ook bij de door mij gebruikte soorten de tegenwoordigheid van een enzym aantoonen, dat de cellulose oplost en

---

[1]) Cross and Bevan, *Cellulose*, 1895, p. 25. London, Longman Green and Co.

waaraan de naam „cellulase" kan gegeven worden. [1]) Werden culturen op cellulosepap behandeld met chloroform, dan bleek de vloeistof na volkomen verdamping der chloroform in staat te zijn FEHLING's vloeistof te reduceeren. Was de cultuur vóór de behandeling met chloroform gekookt, dan bleef de reactie met het proefvocht uit. Uit deze laatste proefnemingen, welke overeenkomen met de wijze van werken van BEHRENS (l. c.) blijkt, dat de schimmels niet meer der reduceerende stof maken dan zij juist voor haar groei verbruiken. Dat de hoeveelheid of de aard van het enzym, door de schimmels afgescheiden belangrijk niteenloopt, volgt uit de zeer verschillende sterkte der aantasting, welke uit den groei op de papierschijven en uit de oplossing der cellulose in de papierpapculturen gemakkelijk te beoordeelen is. Tot de sterke aantasters behooren: *Trichocladium asperum*, *Mycogone puccinioïdes*, *Stemphylium macrosporoïdeum*, *Chaetomella horrida*, *Botrytis vulgaris*, *Epicoccum purpurascens*. Tot de middelmatig sterke aantasters: *Chaetomium kunzeanum*, *Stachybotrys alternans*, *Cladosporium herbarum*, *Pyrenochaeta humicola*, *Pyronema confluens*. Tot de zwakke: *Sordaria humicola*, *Sporotrichym bombycinum*, *Sp. roseolum*, *Sp. griseolum* en *Aspergillus niger*. Geene aantasting werd geconstateerd met *Mucor stolonifer*, *Mucor mucedo*, *Dematium pullulans* en *Rizopus oryzea*.

Resultaten.

1. Cellulose kan bij *onvolledige* toetreding van lucht in oplossing worden gebracht door denitrificeerende, niet-sporenvormende bacteriën.

2. Terwijl nitrificatie niet kan plaats vinden bij eene eenigszins belangrijke hoeveelheid oplosbare organische stof, blijkt de cellulose op dit proces, bij voldoende aeratie, zonder invloed te zijn.

3. De gecombineerde werking van nitrificatie en denitrificatie moet een belangrijke rol spelen voor het verdwijnen der cellulose in de natuur, bijvoorbeeld bij de zelfreiniging van de wateren en van den bodem, alsmede bij de biologische reiniging van afvalwater. .

4. Cellulose kan ook bij *volledige* toetreding van lucht worden aangetast door algemeen verspreide, aerobe, niet-sporenvormende bacteriën, waaronder eene bruine pigmentbacterie (*B. ferrugineus*) de voornaamste is. Vooral in symbiose met een gelen mikrokok, die zelf werkeloos is, is de aantasting zeer intensief.

[1]) Deze naam, die ook reeds door KOHNSTAMM (l.c.) is gebruikt, is te verkiezen boven de naam *cytase*, welke door BROWN en MORRIS (Journal of Chem. Soc. 57, 1890, p. 458) voor het cellulose oplossende enzym in ontkiemende zaden is gebruikt en beter met METSCHNIKOFF (Ann. Inst. Pasteur, 1899, t. 12, p. 737) aan een in het normale serum voorkomend alexin wordt gegeven.

5. In voedingsvloeistoffen, waarin bij ruwe infectie met gracht-modder of tuingrond de cellulose wordt aangetast door aerobe bacteriën, ontstaan steeds buitengewoon rijke spirillenculturen. Waarschijnlijk beheerscht dus in de eerste plaats de cellulose de verspreiding der spirillen in de natuur.

6. De eigenschap van schimmels om cellulose aan te tasten, is eene zeer algemeene. De oplossing geschiedt door een specifiek enzym, waaraan de naam „cellulase" kan gegeven worden.

7. Een der oorzaken voor het ontstaan van humuskleurstoffen is de vorming van pigmenten door bacteriën en schimmels uit cellulose.

Dit onderzoek is door mij verricht in het Bacteriologisch Laboratorium der Polytechnische School.

Delft, Maart 1903.

FIGURENVERKLARING.

Fig. 1. Vezel van filtreerpapier met denitrificeerende bacteriën, in fibrillen uiteengevallen, ingehuld in slijm. Vergr. 550.

Fig. 2. Resten van filtreerpapier aan het eind van een denitrificatieproces, de meeste vezels zijn opgelost, α en α' laatste resten van cellulosevezels, β, γ en niet aangetaste elementen van „houtcellulose". Vergr. 100.

Fig. 3. Vezel van filtreerpapier met aerobe bacteriën, (*B. ferrugineus*) in fibrillen uiteengevallen, in slijm ingehuld. Vergr. 550.

Fig. 4. *Bacillus ferrugineus* sterker vergroot; pijltjes beteekenen beweging. Vergr. 1500.

Fig. 5. Vezel van filtreerpapier aangetast door aerobe bacterie met saprophytischen mikrokokkus, beginnende in fibrillen uiteen te vallen. Vergr. 550.

Fig. 6. Twee fibrillen van de voorgaande vezel sterker vergroot, met α aerobe aantastende bacterie en β saprophytischen mikrokokkus. Vergr. 1500.

Fig. 7. Eind van de aantasting in fig. 5, nadat de fibrillen onzichtbaar zijn geworden, alleen nog mikrokokken te zien. Vergr. 550.

Fig. 8. Vezel door aerobe bacteriën aangetast, uiteenvallende in fibrillen, door dunne slijmlaag ingehuld, als grondslag voor een spirillencultuur, waarin 3 soorten herkenbaar. Vergr. 550.

Fig. 9. Aantasting van een vezel van filtreerpapier door *Mycogone puccinioïdes*, behalve de fibrillenstructuur zijn, tengevolge van de werking van de cellulase, dwarsporiën in de fibrillen ontstaan. Vergr. 550.

Voor de Boekerij wordt aangeboden door den Heer J. C. Kapteyn „Publications of the Astronomical Laboratory at Groningen" N°. 10 en 11.

Na resumtie van het behandelde sluit de Voorzitter de Vergadering.

(6 Mei 1903).

REGISTER.

Aardkunde. Bericht van den Minister van Binnenlandsche Zaken dat op de betaling van het subsidie voor de Geologische Commissie orde gesteld is. 2. 678.

— Mededeeling van den Heer Eug. Dubois: „De geologische samenstelling en de wijze van ontstaan van den Hondsrug in Drenthe". (I). 43. (II). 150.

— Mededeeling van den Heer J. H. Bonnema: „Cambrische zwerfblokken van Hemelum in 't Zuidwesten van Friesland". 178.

— Jaarverslag der Geologische Commissie over 1902. 594.

— Aanbieding door den Heer J. M. van Bemmelen eener verhandeling van den Heer J. Lorié: „Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen". IV. 675. Verslag hierover. 680.

— Mededeeling van den Heer J. H. Bonnema: „Eenige nieuwe onder-cambrische zwerfblokken uit het Nederlandsche diluvium". 686.

— Mededeeling van den Heer J. H. Bonnema: „Een paar nieuwe midden cambrische zwerfblokken uit het Nederlandsche diluvium". 756.

Abel (N. H.) — Uitnoodiging van den Senaat der Kon. Universiteit te Christiania tot bijwoning van de plechtige herdenking van den 100-jarigen geboortedag van —. 2.

— Verslag over de feestviering. 274.

absorptieband (Waarnemingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in een). 6.

absorptievermogen (Het emissie- en het) der metalen in het geval van groote golflengten. 787.

acetaldehyd + Paraldehyd (Phasenevenwichten in het stelsel), met en zonder moleculaire transformatie. 280.

akademiën (Schrijven van de Royal Society te Londen betreffende ondersteuning van de Internationale Associatie der) aan het Institut Marey te Parijs. 2.

— (Schrijven van de Royal Society te Londen over de wenschelijkheid van deelneming aan eene Internationale Seismologische Associatie). 272.

— (Schrijven van het Bestuur der Internationale Associatie der) over het toetreden der British Academy for the promotion of historical, philosophical and philological studies en over het bijeenkomen der Associatie in 1903. 514.

Alberda van Ekenstein (W.). en C. A. Lobry de Bruyn. Formaldehyd (methyleen) derivaten van suikers en glucosiden. 152.

amalgamen (Over het verloop der smeltlijnen van vaste legeeringen of). 478.

— (Over het electromotorisch gedrag van) en legeeringen. 558.

amphioxus lanceolatus (Over den bouw der lichtcellen, de neurofibrillen der ganglicencellen en de innervatie der dwarsgestreepte spieren bij). 405.

AMSTERDAMSCHE Peil (Het). 12.

ANTIMONIUM (Over het atoomgewicht van het). 632.

ANTIMONIUMCHLORUUR (De werking van water op het). 374.

ANTIPATHIEËN (De sympathieën en) der elementen in de stollingsgesteenten. 596.

ARONSTEIN (L.) en A. S. VAN NIEROP. Over de inwerking van zwavel op Toluol en Xylol. 298.

ASSOCIATIE der Akademiën (Schrijven van de Royal Society te Londen betreffende ondersteuning van de Internationale) aan het Institut Marey te Parijs. 2.

— (Schrijven van de Royal Society te Londen over de wenschelijkheid van deelneming aan eene Internationale Seismologische Associatie). 272.

— (Schrijven van het Bestuur der Internationale) over het toetreden der British Academy for the promotion of historical, philosophical and philological studies en over het bijeenkomen der Associatie in 1903. 514.

ATOMGEWICHTE (Ontvangst van het 4ter Bericht der Commission für die Festsetzung der). 447.

ATOOMGEWICHT (Over het) van het Antimonium. 632.

ATOOMVERSCHUIVING (Intramoleculaire) bij azoxybenzolen. 50.

— (De intramoleculaire) bij Halogeenacetaniliden en hare snelheid. (I). 159. (II). 378.

BACTERIE (Over een kleurlooze), waarvan het koolstofvoedsel uit de lucht komt. 450.

BACTERIËN (Ophoopingsproeven met denitrificeerende). 135.

Bacteriologie. Mededeeling van de Heeren M. W. BEIJERINCK en A. W. VAN DELDEN: „Over een kleurlooze bacterie, waarvan het koolstofvoedsel uit de lucht komt". 450.

BAD (Permanent) van vloeibare stikstof onder gewonen en onder verlaagden druk. 670.

BADEN (Het verkrijgen van) van zeer gelijkmatige en standvastige lage temperatuur in den Cryostaat. 502. 667.

BAKHUIS ROOZEBOOM (H. W.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. REINDERS: „Het galvanisch element en de phasenleer". 115.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer EUG. DUBOIS: „De geologische samenstelling en de wijze van ontstaan van den Hondsrug in Drenthe". (II). 150.

— Eene ruimtevoorstelling van de gebieden der phasen en hunner komplexen in stelsels van twee komponenten, waarin deze beide uitsluitend als vaste phasen optreden. 276.

— Phasenevenwichten in het stelsel Acetaldehyd + Paraldehyd, met en zonder moleculaire transformatie. 280.

— Tinamalgamen. 420.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. J. VAN LAAR: „Over het verloop der smeltlijnen van vaste legeeringen of amalgamen." 478.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. J. VAN LAAR: „Over het potentiaal-verschil, hetwelk ontstaat aan het scheidingsvlak van twee verschillende niet-mengbare oplosmiddelen, waarin zich eenzelfde opgeloste elektrolyt verdeeld heeft." 485.

— Aanbieding eener mededeeling van de Heeren A. SMITS en L. K. WOLFF: „Over de omzettingssnelheid van kooloxyde." 493.

BAKHUIS ROOZEBOOM (H. W.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. J. VAN LAAR: „Over het electromotorisch gedrag van amalgamen en legeeringen". 558.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. J. VAN LAAR: „De smeltlijn van tinamalgamen." 576.

BAKHUYZEN (H. G. VAN DE SANDE). Zie SANDE BAKHUYZEN (H. G. VAN DE).

BAKHUYZEN (E. F. VAN DE SANDE). Zie SANDE BAKHUYZEN (E. F. VAN DE).

BEEKMAN MZ. (E. H. M.). Over 't gedrag van Distheen en Sillimaniet op hooge temperaturen. 295.

BEHRENS (TH. H.). Over het gedrag van eenige organische zuren tegenover metalen der Cirium- en Yttriumgroep. 681.

BELZER (A. H. J.). De snelheid der omzetting van tribroomphenolbroom in tetrabroomphenol. 627.

BEMMELEN (J. M. VAN). Aanbieding eener mededeeling van de Heeren L. ARONSTEIN en A. S. VAN NIEROP: „Over de inwerking van Zwavel op Toluol en Xylol." 298.

— Jaarverslag der Geologische Commissie over 1902. 594.

— Aanbieding eener verhandeling van den Heer J. LORIÉ: „Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen". IV. 675. Verslag hierover. 680.

BEMMELEN (J. M. VAN), P. A. MEERBURG en U. HUBER NOODT. De werking van water op het Antimoniumchloruur. 374.

BEMMELEN (W. VAN). Goedkeuring van zijne benoeming tot Correspondent. 112.

— Dankzegging voor zijne benoeming. 272.

BENZIDINE-omzetting. 423.

BEREKENING van $\frac{e}{m}$ uit de magnetische draaiing van het polarisatievlak, voor stoffen zonder absorptieband in het zichtbare spectrum. 499.

BEVOLKING van Centraal-Borneo (Invloed van veranderde levensomstandigheden op de physieke en psychische ontwikkeling der). 597.

BEWEGING (Over de afbeelding van de) van veranderlijke stelsels. 466.

BEIJERINCK (M. W.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer G. VAN ITERSON JR.: „Ophoopingsproeven met denitrificeerende bacteriën". 135.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer G. van ITERSON JR.: „De aantasting van cellulose door aerobe mikro-organismen". 686. 807.

BEIJERINCK (M. W.) en A. W. VAN DELDEN. Over een kleurlooze bacterie, waarvan het koolstofvoedsel uit de lucht komt. 450.

BINNENLANDSCHE ZAKEN (Minister van). Goedkeuring der benoeming van de Heeren H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN tot Voorzitter en B. J. STOKVIS tot Onder-Voorzitter. 2.

— Toezending circulaire betreffende het Congres voor Hydrologie, Climatologie en Geologie. 2.

— Goedkeuring der benoeming van den Heer W. EINTHOVEN tot gewoon lid en van de Heeren A. W. NIEUWENHUIS en W. VAN BEMMELEN tot Correspondenten. 112.

BINNENLANDSCHE ZAKEN (Minister van). Bericht dat aan den Heer J. C. SCHOUTE ook een rijkstoelage is verstrekt ter voortzetting zijner studiën aan het Botanisch Station te Buitenzorg. 272.

— Goedkeuring der benoeming van den Heer D. J. KORTEWEG tot Onder-Voorzitter. 447.

— Bericht dat de Rijkssubsidie voor 1903 met ƒ 2000.— verhoogd is. 594.

— Verzoek om bericht of er Nederlandsche gelcerden zijn bereid zich te laten afvaardigen naar het Congres van toegepaste Scheikunde te Berlijn. 678.

— Goedkeuring der benoeming van de Heeren H. G. VAN DE SANDE BAKHUYZEN tot Voorzitter en D. J. KORTEWEG tot Onder-Voorzitter. 756.

BLANKSMA (J. J.). De intramoleculaire atoomverschuiving bij halogeenacetanil'den en hare snelheid. (I). 159. (II). 378.

— Nitratie van symmetrisch Dinitroanisol. 705.

BLAUWZUUR (Over het) in de uitloopende knoppen bij Prunus. 68.

BOEKE (J.). Over den bouw der lichtcellen, de neurofibrillen der ganglicencellen en de innervatie der dwarsgestreepte spieren bij Amphioxus lanceolatus. 405.

BOEKGESCHENKEN (Aanbieding van). 110, 269, 368, 412, 445, 511, 676, 754, 826.

BOIS (H. E. J. G. DU). Negatieve zelf-inductie. 550.

BOLLEN (De) van MONGE behoorende bij bundels en scharen van quadratische oppervlakken. 618.

BOLYAI (JEAN) (Circulaire van de Hongaarsche Akademie van Wetenschappen mededeelende de instelling eener prijs van 10000 Kr. ter eere van). 678.

BONNEMA (J. H.). Cambrische zwerfblokken van Hemelum in 't Zuidwesten van Friesland. 178.

— Eenige nieuwe onder-cambrische zwerfblokken uit het Nederlandsche diluvium. 686.

— Een paar nieuwe midden-cambrische zwerfblokken uit het Nederlandsche diluvium. 756.

BORNEO (Invloed van veranderde levensomstandigheden op de physieke en psychische ontwikkeling der bevolking van Centraal-). 597.

BREKINGSINDEX (Over den) van gestecnteglazen. 710.

BRUYN (C. A. LOBRY DE). Zie LOBRY DE BRUYN (C. A.).

BÜCHNER (E. H.). Over de omzetting van Diphenyljodoniumjodide en — chloride en hare snelheid. 700.

BUIGING (De) der Röntgenstralen (2de mededeeling). 350.

BUITENZORG-FONDS. Bericht van den Minister van Binnenlandsche Zaken dat aan den Heer J. C. SCHOUTE ook een rijkstoelage is verstrekt ter voortzetting zijner studiën aan het Botanisch Station te Buitenzorg. 272.

BURCKHARDT-WEISS Vacuumpomp (Inrichting van een) ten dienste van circulaties voor lage temperaturen. 673.

BUYS BALLOT-medaille (Benoeming eener Commissie voor de toekenning der). 416.

CARDINAAL (J.). Verslag van de plechtige herdenking van den 100sten geboortedag van N H. ABEL. 274.

— Over de afbeelding van de beweging van veranderlijke stelsels. 466.

CELLULOSE (De aantasting van) door aerobe mikro-organismen. 686. 807.

CHLOORMETHYL (Metingen met). 250.

CHRISTIANIA (Uitnoodiging van den Senaat der Kon. Universiteit te) tot bijwoning van de plechtige herdenking van den 100-jarigen geboortedag van N. H. ABEL. 2.

— Verslag over de feestviering. 274.

CIRIUM- en Yttriumgroep (Over het gedrag van eenige organische zuren tegenover metalen der). 681.

COHEN (ERNST) en C. A. LOBRY DE BRUYN. Het geleidingsvermogen van hydrazine en van daarin opgeloste stoffen. 621.

— en J. W. COMMELIN. De elektromotorische kracht der DANIELL-cellen. 771.

— en TH. STRENGERS. Over het atoomgewicht van het Antimonium. 632.

COMMELIN (J. W.) en ERNST COHEN. De elektromotorische kracht der DANIELL-cellen. 771.

COMPENSEERENDE PAUZE (Over den duur der) na prikkeling van de voorkamer van het zoogdierhart. 426.

CONGRES voor Hydrologie, Climatologie en Geologie te Grenoble te houden (Circulaire betreffende het). 2.

— voor toegepaste Scheikunde te Berlijn (Verzoek om bericht of er Nederlandsche geleerden bereid zijn zich te laten afvaardigen naar het). 678.

CONGRÈS international de Botanique (Circulaire van het) van 12—18 Juni 1905 te Weenen te houden. 594.

— international de Médecine (Circulaire van het XIVe) te Madrid te houden. 272.

CONTRACTIEGROOTTE (Over de onderlinge onafhankelijkheid der invloeden, die zeenwen uitoefenen op de prikkelbaarheid, de) de contractiesnelheid en het geleidingsvermogen van de hartspier. 412. Verslag hierover. 418.

CORONA (Eigenaardigheden en veranderingen van de Fraunhofersche lijnen verklaard uit anomale dispersie van het zonlicht in de). 650.

COURBES planes et gauches (Focales de). 269. Verslag hierover. 373.

CRYOGEEN LABORATORIUM (Methoden en hulpmiddelen in gebruik bij het). III. 502. 667. IV. 670. V. 673.

CRYOSTAAT (Het verkrijgen van baden van zeer gelijkmatige en standvastige lage temperatuur in den). 502. 667.

DANIELL-CELLEN (De elektromotorische kracht der). 771.

DEELER (Eene analytische uitdrukking voor den grootsten gemeenen) van twee geheele getallen. 782.

DELDEN (A. W. VAN) en M. W. BEYERINCK. Over een kleurlooze bacterie, waarvan het koolstofvoedsel uit de lucht komt. 450.

DIAGONALEN (Betrekkingen tusschen) van parallelotopen. 683.

DIBBITS (H. C.). Bericht van overlijden. 679.

Dierkunde. Mededeeling van den Heer G. C. J. VOSMAER: „Over den vorm van sommige kiezel spicula bij sponzen". 167.

DIESEN (G. VAN). Het Amsterdamsche Peil. 12.

— Jaarverslag der Geologische Commissie over 1902. 594.

— Verslag over eene verhandeling van den Heer J. LORIÉ. 680.

DILUVIUM (Eenige nieuwe onder-cambrische zwerfblokken uit het Nederlandsche). 686.
— (Een paar nieuwe midden cambrische zwerfblokken uit het Nederlandsche). 756.
DINITROANISOL (Nitratie van symmetrisch). 705.
DIPHENYLJODONIUMJODIDE en -chloride (Over de omzetting van) en hare snelheid. 700.
DISPERSIE (Eigenaardigheden en veranderingen van de Fraunhofersche lijnen verklaard uit anomale) van het zonlicht in de corona. 650.
DISSOCIATIE in en kristallisatie uit vaste oplossing. 698.
DISTHEEN (Over 't gedrag van) en Sillimaniet op hooge temperaturen. 295.
DITO (J. W.). De inwerking van phosphorus op hydrazine. 779.
— en C. A. LOBRY DE BRUYN. De kookpuntskromme voor het systeem: Hydrazine + Water. 155.
DORP (W. A. VAN) en S. HOOGEWERFF. Het α-Phenylphtaalimide van M. KUHARA en M. FUKUI. 210.
DORPAT (Uitnoodiging tot bijwoning van het 100-jarig bestaan der Universiteit te). 416.
DRAAIING (Metingen over de magnetische) van het polarisatievlak in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk. 250.
— (Waarnemingen over de magnetische) van het polarisatievlak in een absorptieband. 6.
DUBOIS (EUG.). De geologische samenstelling en de wijze van ontstaan van den Hondsrug in Drenthe. (I). 43. (II). 150.
EINTHOVEN (W.). Goedkeuring van zijne benoeming tot gewoon lid. 112.
— Dankzegging voor zijne benoeming. 112.
EISENROSE (Over een) van den St. Gotthard. 707.
ELECTRISCHEN STROOM (Over de voordeelen der metaaletsing door middel van den). 217.
ELECTROLYSE van eenige zilver-zouten en over de reactie van waterstofsuperoxyde met zilveroxyde, zilverbioxyde, enz. 412.
ELECTROLYT (Over het potentiaalverschil, hetwelk ontstaat aan het scheidingsvlak van twee verschillende, niet-mengbare oplosmiddelen, waarin zich eenzelfde opgeloste) verdeeld heeft. 485.
ELECTROLYTEN (Eenige verschijnselen, die met den loop der stroomlijnen in) in verband staan. 543.
ELECTROMAGNETISCHE verschijnselen (De grondvergelijkingen voor) in ponderabele lichamen, afgeleid uit de electronentheorie. 305.
ELECTRO-MECHANICA (Statistische). (I). 79. (II). 243.
ELECTROMOTORISCH gedrag (Over het) van amalgamen en legeeringen. 558.
ELECTROMOTORISCHE KRACHT (De) der Daniell-cellen. 771.
ELECTRONENTHEORIE (De grondvergelijkingen voor electromagnetische verschijnselen in ponderabele lichamen, afgeleid uit de). 305.
— (Bijdragen tot de). (I). 729.
ELEMENTEN (De sympathieën en antipathieën der) in de stollingsgesteenten. 596.
EMISSIE- en het absorptievermogen (Het) der metalen in het geval van groote golflengten. 787.
ENTROPIE-PRINCIPE (Het) in de physiologie. (3e mededeeling). 56.
ERRATA. 270. 413.

ESTERS (Over de zoogenaamde verbindingen van sulfoncarboonzure zouten met neutrale zwavelzure). 555.

ETHAAN en Methylalcohol (Kritische verschijnselen bij gedeeltelijk mengbare vloeistoffen). 318.

Ethnologie. Mededeeling van den Heer A. W. NIEUWENHUIS: „Invloed van veranderde levensomstandigheden op de physieke en psychische ontwikkeling der bevolking van Centraal-Borneo." 597.

EVANSTONE-Chicago (Uitnoodiging ter bijwoning van de installatie van E. J. JAMES als President van de Universiteit te). 272.

EYKMAN (P. H.). Aanbieding eener verhandeling: „Das neue grafische System nebst einigen mathematischen Bemerkungen für die Kraniologie." 110.

FOCALES de courbes planes et gauches. 269. Verslag hierover. 373.

FORMALDEHYD (methyleen)-derivaten van suikers en glucosiden. 152.

FRANCHIMONT (A. P. N.). Over de zoogenaamde verbindingen van sulfoncarboonzure zouten met neutrale zwavelzure esters. 555.

FRANCKEN (N. J. A.). Aanbieding der dissertatie: „Over eenige veranderingen die het waarnemen der leerlingen ondergaat tijdens hun verblijf aan de scholen voor middelbaar, voorbereidend hooger en voortgezet lager onderwijs." 164.

FRAUNHOFERSCHE LIJNEN (Eigenaardigheden en veranderingen van de) verklaard uit anomale dispersie van het zonlicht in de corona. 650.

FUNGI (Bijdrage tot de kennis van het leven der humicole) en van de scheikundige processen, welke bij de humificatie plaats hebben. 412. Verslag hierover. 416.

GALVANISCH ELEMENT (Het) en de phasenleer. 115.

GANG (Eenige opmerkingen over den) der molekulaire transformatie. 391.

GANGLIËNCELLEN (Over den bouw der lichtcellen, de neurofibrillen der) en de innervatie der dwarsgestreepte spieren bij Amphioxus lanceolatus. 405.

GASSEN (Isothermen van tweeatomige) en hun binaire mengsels. (V). 747.

— (Metingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in vloeibaar gemaakte) bij atmosferischen druk. 250.

GELEIDINGSVERMOGEN van de hartspier (Over de onderlinge onafhankelijkheid der invloeden, die zenuwen uitoefenen op de prikkelbaarheid, de contractiegrootte, de contractiesnelheid en het) 412. Verslag hierover. 418.

— (Het) van Hydrazine en van daarin opgeloste stoffen. 621.

GEOLOGISCHE Commissie (Bericht van den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid dat op de betaling van het subsidie voor de) orde gesteld is. 2. 678.

— (Bericht van den Minister van Waterstaat, Handel en Nijverheid dat niet voldaan kan worden aan het verzoek der Akademie om de subsidie ten behoeve van de) van *f* 1000. op *f* 2000. te brengen. 272.

— (Jaarverslag der) over 1902. 594.

GEOLOGISCHE samenstelling (De) en de wijze van ontstaan van den Hondsrug in Drenthe. (I). 43. (II). 150.

GESTEENTEGLAZEN (Over den brekingsindex van). 710.

GLUCOSIDEN (Formaldehyd (methyleen)-derivaten van suikers en). 152.

— (Onderzoekingen over) in verband met de stofwisseling der plant. 342.

GOLFLENGTEN (Het emissie- en het absorptievermogen der metalen in het geval van grcote). 787.

GRAFISCHE SYSTEM (Das neue) nebst einigen mathematischen Bemerkungen für die Kraniologie. 110.

GRONDBORINGEN (Beschrijving van eenige nieuwe). (IV). 675. Verslag hierover. 680.

GRONDVERGELIJKINGEN (De) voor electromagnetische verschijnselen in ponderabele lichamen, afgeleid uit de electronentheorie. 305.

GROOTHEID δ (De veranderlijkheid met de dichtheid van de) uit de toestandsvergelijking. 640.

HAGA (H.). Benoemd tot lid der Commissie voor de Buys Ballot medaille. 594.

— en C. H. WIND. De buiging der Röntgenstralen. (2e mededeeling). 350.

HALLO (J. J.). De waarde van enkele magneto-optische konstanten. 535.

HALOGEENACETANILIDEN (De intramoleculaire atoomverschuiving bij) en hare snelheid. (I). 159. (II). 378.

HAMBURGER (H. J.). Aanbieding eener verhandeling van den Heer J. J. HEKMAN: „Over de onderlinge onafhankelijkheid der invloeden, die zennwen uitoefenen op de prikkelbaarheid, de contractiegrootte, de contractiesnelheid en het geleidingsvermogen van de hartspier." 412. Verslag hierover. 418.

HARTSPIER (Over de onderlinge onafhankelijkheid der invloeden, die zennwen uitoefenen op de prikkelbaarheid, de contractiegrootte, de contractiesnelheid en het geleidingsvermogen van de). 412. Verslag hierover. 418.

HASSELT (A. W. M. VAN). Bericht van overlijden. 273.

HEKMAN (J. J.). Aanbieding eener verhandeling: „Over de onderlinge onafhankelijkheid der invloeden, die zennwen uitoefenen op de prikkelbaarheid, de contractiegrootte, de contractiesnelheid en het geleidingsvermogen van de hartspier." 412. Verslag hierover. 418.

HEMELUM (Cambrische zwerfblokken van) in 't Zuidwesten van Friesland. 178.

HOEK (P. P. C.). Over het internationaal onderzoek der zee. 400.

HOGENRAAD (G. B.). Over een Eisenrose van den St. Gotthard. 707.

HONDSRUG in Drenthe (De geologische samenstelling en de wijze van ontstaan van den). (I). 43. (II). 150.

HOOFDUURWERK der Sterrenwacht te Leiden, Hohwü N° 17 (Over de periodiciteit met het jaargetijde in de gangen van het). (I). 19. (II). 187.

— der Sterrenwacht te Leiden, Hohwü N°. 17 (Voorloopig onderzoek omtrent den gang van het) sedert zijne plaatsing in de nis van den grooten pijler. 357.

HOOGEWERFF (S.) en W. A. VAN DORP. Het *o*-Phenylphtaalimide van M. KUHARA en M. FUKUI. 210.

HUBER NOODT (U). Zie BEMMELEN (J. M. VAN).

HUMIFICATIE (Bijdrage tot de kennis van het leven der humicole fungi en van de scheikundige processen, welke bij de) plaats hebben. 412. Verslag hierover. 416.

HYDRAZINE (Het geleidingsvermogen van) en van daarin opgeloste stoffen. 621.

— (De inwerking van phosphorus op). 779.

— + water (De kookpuntskromme voor het systeem). 155.

HYNDMAN (H. H. F.) en H. KAMERLINGH ONNES. Isothermen van tweeatomige gassen en hun binaire mengsels. V. Nauwkeurige volumenometer en mengtoestel. 747.

HYPOTHESE (Een) over den oorsprong der zonneprotuberanties. 126.

INNERVATIE (Over den bouw der lichtcellen, de neurofibrillen der gangliëncellen en de) der dwarsgestreepte spieren bij Amphioxus lanceolatus. 405.

INTERPOLATIE (Over) gegrond op eene gestelde minimumvoorwaarde. 434.

ISOTHERMEN van tweeatomige gassen en hun binaire mengsels. V. Nauwkeurige volumenometer en mengtoestel. 747.

ITERSON JR. (G. VAN). Ophoopingsproeven met denitrificeerende bacteriën. 135. — De aantasting van cellulose door aerobe mikro-organismen. 686. 807.

JULIUS (V. A.). Bericht van overlijden. 3.

JULIUS (W. H.). Een hypothese over den oorsprong der zonneprotuberanties. 126. — Benoemd tot lid der Commissie voor de Buys Ballot-medaille. 416. — Aanbieding eener mededeeling van de Heeren ERNST COHEN en TH. STRENGERS: „Over het atoomgewicht van het Antimonium." 632. — Eigenaardigheden en veranderingen van de Fraunhofersche lijnen verklaard uit anomale dispersie van het zonlicht in de corons. 650. — Over maxima en minima van lichtsterkte, die binnen de verbreedingen van spectraallijnen somtijds zichtbaar zijn. 767. — Aanbieding eener mededeeling van de Heeren J. W. COMMELIN en ERNST COHEN: „De elektromotorische kracht der DANIELL cellen". 771.

JUNGIUS (C. L.) en C. A. LOBRY DE BRUYN. Dissociatie in en kristallisatie uit vaste oplossing. 608.

KAMERLINGH ONNES (H.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer W. H. KEESOM: „Reductie van waarnemingsvergelijkingen, die meer dan één gemeten grootheid bevatten." 14. — Aanbieding eener mededeeling van den Heer L. H. SIERTSEMA: „Metingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk. II. Metingen met chloormethyl." 250. — Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. E. VERSCHAFFELT: „Bijdrage tot de kennis van het ψ-vlak van VAN DER WAALS. VII. De toestandsvergelijking en het ψ-vlak in de onmiddellijke nabijheid van den kritischen toestand voor binaire mengsels met eene kleine hoeveelheid van een der bestanddeelen." 255. 328. 663. — Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. P. KUENEN: „Kritische verschijnselen bij gedeeltelijk mengbare vloeistoffen, Ethaan en Methylalcohol." 318. — benoemd tot lid der Commissie voor de Buys Ballot-medaille. 416. Bedankt voor het lidmaatschap. 594. — Aanbieding eener mededeeling van den Heer L. H. SIERTSEMA: Berekening van $\frac{e}{m}$ uit de magnetische draaiing van het polarisatievlak, voor stoffen zonder absorptieband in het zichtbare spectrum" 499.

KAMERLINGH ONNES (H.). Methoden en hulpmiddelen in gebruik bij het Cryogeen Laboratorium. III. Het verkrijgen van baden van zeer gelijkmatige en standvastige lage temperatuur in den cryostaat. 502. 667. IV. Permanent bad van vloeibare stikstof onder gewonen en onder verlaagden druk. 670. V. Inrichting van een BURCKHARDT-WEISS vacuumpomp ten dienste van circulaties voor lage temperaturen. 673.

— en H. H. F. HYNDMAN. Isothermen van tweeatomige gassen en hun binaire mengsels. V. Nauwkeurige volumenometer en mengtoestel. 747.

KAPTEYN (J. C) benoemd tot lid der Commissie voor de Buys Ballot-medaille. 416

— bedankt voor het lidmaatschap der Buys Ballot-Commissie. 594.

KEESOM (W. H.). Reductie van waarnemingsvergelijkingen, die meer dan één gemeten grootheid bevatten. 14.

KIEZEL-SPICULA bij sponzen (Over den vorm van sommige). 167.

KLUYVER (J. C.). Eene analytische uitdrukking voor den grootsten gemeenen deeler van twee geheele getallen. 782.

KNIPSCHEER (H. M.). Intramoleculaire atoomverschuiving bij azoxybenzolen. 50.

KNOPPEN (Over het blauwzuur in de uitloopende) bij Prunus. 68.

KOLK (J. L. C. SCHROEDER VAN DER). Zie SCHROEDER VAN DER KOLK (J. L. C.).

KOMPONENTEN (Eene ruimtevoorstelling van de gebieden der phasen en hunner komplexen in stelsels van twee), waarin deze beide uitsluitend als vaste phasen optreden. 276.

KONING (C. J.). Aanbieding eener verhandeling: „Bijdrage tot de kennis van het leven der humicole fungi en van de scheikundige processen, welke bij de humificatie plaats hebben". 412. Verslag hierover. 416.

KONSTANTEN (De waarde van enkele magneto-optische). 535.

KOOKPUNTSKROMME (De) voor het systeem: hydrazine+water. 155.

KOOLOXYDE (Over de omzettingssnelheid van). 493.

KOOLSTOFVOEDSEL (Over een kleurlooze bacterie waarvan het) uit de lucht komt. 450.

KORTEWEG (D. J.). Verslag over eene verhandeling van den Heer W. A. VERSLUYS. 373.

— Goedkeuring van zijne benoeming tot Onder-Voorzitter. 447. 756.

— Over plooipunten en bijbehoorende plooien in de nabijheid der raaklijnen van het ψ-vlak van VAN DER WAALS. 511. 515.

KORTHALSFONDS (P. W.). Schrijven van den Heer P. DROSTE bericht gevende dat dit jaar weder f 600.— tot bevordering der kruidkunde wordt beschikbaar gesteld. 112.

— Schrijven van den Heer P. DROSTE waarin wordt goedgekeurd het geld beschikbaar te stellen voor het tot standkomen van een werk over Pharmaceutische Botanie, dat onder toezicht van Prof. J. W. MOLL door den Heer H. H. JANSSONIUS zal bewerkt worden. 369. Bericht van toezending. 416.

KRANIOLOGIE (Das neue grafische System nebst einigen mathematischen Bemerkungen für die). 110.

KRISTALLISATIE (Dissociatie in en) uit vaste oplossing. 698.

KRITISCHE TEMPERATUUR (Over de voorwaarden voor het bestaan eener minimum) bij een ternair stelsel. 285.

KRITISCHE VERSCHIJNSELEN bij gedeeltelijk mengbare vloeistoffen. 318. 396.

KRITISCHEN TOESTAND (De toestandsvergelijking en het ψ-vlak in de onmiddellijke nabijheid van den) voor binaire mengsels met eene kleine hoeveelheid van een der bestanddeelen. 255. 328. 663.

KUENEN (J. P.). Kritische verschijnselen bij gedeeltelijk mengbare vloeistoffen, Ethaan en Methylalcohol. 318.

LAAR (J. J. VAN). Over het verloop der smeltlijnen van vaste legeeringen of amalgamen. 478.

— Over het potentiaal-verschil, hetwelk ontstaat aan het scheidingsvlak van twee verschillende, niet-mengbare oplosmiddelen, waarin zich een zelfde opgeloste elektrolyt verdeeld heeft. 485.

— Over het electromotorisch gedrag van amalgamen en legeeringen. 558.

— De smeltlijn van Tinamalgamen. 576.

— Over het verloop der waarden van b bij waterstof, in verband met een recente formule van Prof. VAN DER WAALS. 713.

LANGELAAN (J. W.). Het entropieprincipe in de physiologie (3e mededeeling). 56.

LEGEERINGEN (Over het verloop der smeltlijnen van vaste) of amalgamen. 478.

— (Over het electromotorisch gedrag van amalgamen en). 558.

LEVENSOMSTANDIGHEDEN (Invloed van veranderde) op de physieke en psychische ontwikkeling der bevolking van Centraal-Borneo. 597.

LICHAMEN (De grondvergelijkingen voor electromagnetische verschijnselen in ponderabele) afgeleid uit de electronentheorie. 305.

LICHTBOOG (Stroomsterkte en toonhoogte bij een fluitenden). 381.

LICHTCELLEN (Over den bouw der), de neurofibrillen der gangliëncellen en de innervatie der dwarsgestreepte spieren bij Amphioxus lanceolatus. 405.

LICHTSTERKTE (Over maxima en minima van), die binnen de verbreedingen van spectraallijnen somtijds zichtbaar zijn. 767.

LOBRY DE BRUYN (C. A.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. M. KNIPSCHEER: "Intramoleculaire atoomverschuiving bij Azoxybenzolen". 50.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. J. BLANKSMA: "De intramoleculaire verschuiving bij halogeenacetaniliden en hare snelheid". (I). 159. (II). 378.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer TH. WEEVERS: "Onderzoekingen over glukosiden in verband met de stofwisseling der plant". 342.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. POTTER VAN LOON: "Benzidineomzetting." 423.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer A. H. J. BELZER: "De snelheid der omzetting van tribroomphenolbroom in tetrabroomphenol." 627.

— Aanbieding eener mededeeling van de heeren C. A. LOBRY DE BRUYN en C. L. JUNGIUS: "Dissociatie in en kristallisatie uit vaste oplossing." 698.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer E. H. BÜCHNER: "Over de omzetting van diphenyljodoniumjodide en-chloride en hare snelheid." 700.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. J. BLANKSMA: "Nitratie van symmetrisch dinitroanisol." 705.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. W. DITO: "De inwerking van phosphorus op hydrazine." 779.

LOBRY DE BRUYN (C. A.) en W. ALBERDA VAN EKENSTEIN. Formaldehyd (methyleen)-derivaten van suikers en glucosiden. 152.

— en ERNST COHEN. Het geleidingsvermogen van hydrazine en van daarin opgeloste stoffen. 621.

— en J. W. DITO. De kookpuntskromme voor het systeem : hydrazine + water. 155.

LOON (J. POTTER VAN). Zie POTTER VAN LOON (J.).

LORENTZ (H. A.). De grondvergelijkingen voor electromagnetische verschijnselen in ponderabele lichamen, afgeleid uit de electronentheorie. 305.

— Hulde van den Voorzitter bij de toewijzing der Nobel Prijs aan den Heer (—). 459.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer A. H. SIRKS: "Eenige verschijnselen, die met den loop der stroomlijnen in electrolyten in verband staan." 543.

— Bijdragen tot de electronentheorie. (I). 729.

— Het emissie- en het absorptievermogen der metalen in het geval van groote golflengten. 787.

LORIÉ (J.). Aanbieding eener verhandeling: "Beschrijving van eenige nieuwe grondboringen." (IV). 675. Verslag hierover. 680.

MAGNETISCHE DRAAIING (Waarnemingen over de) van het polarisatievlak in een absorptieband. 6.

— (Metingen over de) van het polarisatievlak in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk. II. Metingen met Chloormethyl. 250.

— (Berekening van $\frac{e}{m}$ uit de) van het polarisatievlak, voor stoffen zonder absorptieband in het zichtbare spectrum. 499.

MAGNETO-optische Konstanten. (De waarde van enkele). 535.

MARTIN (K.). Aanbieding van eene mededeeling van den Heer EUG. DUBOIS: "De geologische samenstelling en de wijze van ontstaan van den Hondsrug in Drenthe." 43.

— Jaarverslag der Geologische Commissie over 1902. 594.

MEERBURG (P.). Zie BEMMELEN (J. M. VAN).

MENGSELS (De toestandsvergelijking en het ψ-vlak in de onmiddellijke nabijheid van den kritischen toestand voor binaire) met eene kleine hoeveelheid van een der bestanddeelen. 255. 328. 663.

— (Isothermen van tweeatomige gassen en hun binaire). (V). 747.

MENGTOESTEL (Nauwkeurige Volumenometer en). 747.

METAALETSING (Over de voordeelen der) door middel van den electrischen stroom. 217.

METALEN (Over het gedrag van eenige organische zuren tegenover) der Cirium- en Yttriumgroep. 681.

— (Het emissie- en het absorptievermogen der) in het geval van groote golflengten. 787.

METHODEN en hulpmiddelen in gebruik bij het Cryogeen Laboratorium. III. Het verkrijgen van baden van zeer gelijkmatige en standvastige lage temperatuur in den Cryostaat. 502. 667. IV. Permanent bad van vloeibare stikstof onder gewonen en onder verlaagden druk. 670. V. Inrichting van een BURCKHARDT-WEISS vacuumpomp ten dienste van circulaties voor lage temperaturen. 673.

METHYLALCOHOL (Kritische verschijnselen bij gedeeltelijk mengbare vloeistoffen: Ethaan en). 318.

METHYLEEN-derivaten. Zie FORMALDEHYD (methyleen)-derivaten.

METINGEN over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk. II. Metingen met chloormethyl. 250.

Microbiologie. Mededeeling van den Heer G. VAN ITERSON JR.: "Ophoopingsproeven met denitrificeerende bacteriën". 135.

— Mededeeling van den Heer G. VAN ITERSON JR.: "De aantasting van cellulose door aerobe mikro-organismen". 686. 807.

MIKRO-ORGANISMEN (De aantasting van cellulose door aerobe). 686. 807.

MINCKELERS (J. P.) — Circulaire van de Commissie tot oprichting van een gedenkteeken voor —. 2.

Mineralogie. Mededeeling van den Heer E. H. M. BEEKMAN MZ.: "Over 't gedrag van Distheen en Sillimaniet op hooge temperaturen". 295.

— Mededeeling van den Heer SCHROEDER VAN DER KOLK: „De sympathieën en antipathieën der elementen in de stollingsgesteenten". 596.

— Mededeeling van den Heer G. B. HOGENRAAD: "Over een Eisenrose van den St. Gotthard". 707.

— Mededeeling van den Heer P. TESCH: „Over den brekingsindex van gestenteglazen". 710.

MINIMUMVOORWAARDE (Over interpolatie gegrond op eene gestelde). 434.

MINISTER van Binnenlandsche Zaken. Zie BINNENLANDSCHE Zaken (Minister van).

— van Waterstaat, Handel en Nijverheid. Zie WATERSTAAT, Handel en Nijverheid (Minister van).

MOLECULAIRE TRANSFORMATIE (Phasenevenwichten in het stelsel: Acetaldehyd + Paraldehyd, met en zonder). 280.

— (Eenige opmerkingen over den gang der). 391.

MOLL (J. W.). Aanbieding eener verhandeling van Mej. T. TAMMES: "Die Periodicität morphologischer Erscheinungen bei den Pflanzen". 109. Verslag hierover. 112.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. H. BONNEMA: "Cambrische zwerfblokken van Hemelum in 't Zuidwesten van Friesland." 178.

— Aanbieding der dissertatie van den Heer J. C. SCHOUTE: "Die Stelär-Theorie". 613.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. H. BONNEMA: "Eenige nieuwe onder-cambrische zwerfblokken uit het Nederlandsche diluvium". 686.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. H. BONNEMA: "Een paar nieuwe midden-cambrische zwerfblokken uit het Nederlandsche diluvium". 756.

MONGE (De bollen van) behoorende bij bundels en scharen van quadratische oppervlakken. 618.

MORPHOLOGISCHER Erscheinungen (Die Periodicität) bei den Pflanzen. 109. Verslag hierover. 112.

MULDER (Ed.). Aanbieding eener verhandeling: „Electrolyse van eenige zilver-zouten en over de reactie van waterstofsuperoxyde met zilveroxyde, zilverbioxyde, enz." 412.

Natuurkunde. Mededeeling van den Heer P. ZEEMAN: „Waarnemingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in een absorptieband." 6.

Natuurkunde. Mededeeling van den Heer W. H. KEESOM: „Reductie van waarnemingsvergelijkingen, die meer dan één gemeten grootheid bevatten." 14.

— Mededeeling van den Heer J. D. VAN DER WAALS JR.: „Statistische electro-mechanica". (I). 79. (II). 243.

— Mededeeling van den Heer J. D. VAN DER WAALS: „Ternaire stelsels". (IV). 88. (V). 224.

— Mededeeling van den Heer W. H. JULIUS: „Een hypothese over den oorsprong der zonneprotuberanties." 126.

— Mededeeling van den Heer A. H. SIRKS: „Over de voordeelen der metaaletsing door middel van den electrischen stroom." 217.

— Mededeeling van den Heer L. H. SIERTSEMA: „Metingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk. II. Metingen met ehloormethyl." 250.

— Mededeeling van den Heer J. E. VERSCHAFFELT: „Bijdrage tot de kennis van het ψ-vlak van VAN DER WAALS. VII. De toestandsvergelijking en het ψ-vlak in de onmiddellijke nabijheid van den kritischen toestand voor binaire mengsels met eene kleine hoeveelheid van een der bestanddeelen." 255. 328. 663.

— Mededeeling van den Heer J. D. VAN DER WAALS: „Over de voorwaarden voor het bestaan eener minimum kritische temperatuur bij een ternair stelsel." 285.

— Mededeeling van den Heer H. A. LORENTZ: „De grondvergelijkingen voor electromagnetische verschijnselen in ponderabele lichamen, afgeleid uit de electronentheorie." 305.

— Mededeeling van den Heer J. P. KUENEN: „Kritische verschijnselen bij gedeeltelijk mengbare vloeistoffen, Ethaan en Methylalcohol.". 318.

— Mededeeling van de Heeren H. HAGA en C. H. WIND over „de buiging der Röntgenstralen" (2de mededeeling). 350.

— Mededeeling van den Heer J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: „Stroomsterkte en toonhoogte bij een fluitenden lichtboog." 381.

— Mededeeling van den Heer J. D. VAN DER WAALS: „Eenige opmerkingen over den gang der molekulaire transformatie." 391.

— Mededeeling van den Heer J. D. VAN DER WAALS: „Kritische verschijnselen bij gedeeltelijk mengbare vloeistoffen." 396.

— Mededeeling van den Heer L. H. SIERTSEMA: „Berekening van $\frac{e}{m}$ uit de magnetische draaiing van het polarisatievlak, voor stoffen zonder absorptieband in het zichtbare spectrum." 499.

— Mededeeling van den Heer H. KAMERLINGH ONNES: „Methoden en hulpmiddelen in gebruik bij het Cryogeen Laboratorium. III. Het verkrijgen van baden van zeer gelijkmatige en standvastige lage temperatuur in den Cryostaat". 502. 667. IV. „Permanent bad van vloeibare stikstof onder gewonen en onder verlaagden druk". 670. V. „Inrichting van een BURCKHARDT-WEISS vacuumpomp ten dienste van circulaties voor lage temperaturen". 673.

Natuurkunde. Mededeeling van den Heer D. J. KORTEWEG: „Over plooipunten en bijbehoorende plooien in de nabijheid der randlijnen van het ψ-vlak van VAN DER WAALS". 511. 515.

— Mededeeling van den Heer J. J. HALLO: „De waarde van enkele magneto-optische konstanten." 535.

— Mededeeling van den Heer A. H. SIRKS: „Eenige verschijnselen, die met den loop der stroomlijnen in electrolyten in verband staan." 543.

— Mededeeling van den Heer H. E. J. G. DU BOIS: over „Negatieve zelf-inductie." 550.

— Mededeeling van den Heer J. D. VAN DER WAALS JR.: „De veranderlijkheid met de dichtheid van de grootheid *b* uit de toestandsvergelijking." 640.

— Mededeeling van den Heer W. H. JULIUS: „Eigenaardigheden en veranderingen van de Fraunhofersche lijnen verklaard uit anomale dispersie van het zonlicht in de corona." 650.

— Mededeeling van den Heer J. J. VAN LAAR: „Over het verloop der waarden van *b* bij waterstof, in verband met een recente formule van Prof. VAN DER WAALS." 713.

— Mededeeling van den Heer H. A. LORENTZ: „Bijdragen tot de electronentheorie". (I). 729.

— Mededeeling van de Heeren H. KAMERLINGH ONNES en H. H. F. HYNDMAN: „Isothermen van tweeatomige gassen en hun binaire mengsels. V. Nauwkeurige volumenometer en mengtoestel". 747.

— Mededeeling van den Heer W. H. JULIUS: „Over maxima en minima van lichtsterkte, die binnen de verbreedingen van spectraallijnen somtijds zichtbaar zijn". 767.

— Mededeeling van den Heer H. A. LORENTZ: „Het emissie- en het absorptie vermogen der metalen in het geval van groote golflengten." 787.

NEUROFIBRILLEN (Over den bouw der lichtcellen, de) der ganglioncellen en de innervatie der dwarsgestreepte spieren bij Amphioxus lanceolatus. 405.

NIEROP (A. S. VAN) en L. ARONSTEIN. Over de inwerking van zwavel op Tolnol en Xylol. 298.

NIEUWENHUIS (A. W.). Goedkeuring van zijne benoeming tot Correspondent. 112.

— Dankzegging voor zijne benoeming. 112.

— Invloed van veranderde levensomstandigheden op de physieke en psychische ontwikkeling der bevolking van Centraal-Borneo. 597.

NITRATIE van symmetrisch dinitroanisol. 705.

Oceanographie. Mededeeling van den Heer P. P. C. HOEK over „het internationaal onderzoek der zee". 400.

OMZETTING (De snelheid der) van tribroomphenolbroom in tetrabroomphenol. 627.

— (Over de) van diphenyljodonium jodide en- chloride en hare snelheid. 700.

OMZETTINGSSNELHEID (Over de) van kooloxyde. 493.

ONNES (H. KAMERLINGH). Zie KAMERLINGH ONNES (H.).

OPHOOPINGSPROEVEN met denitrificeerende bacteriën. 135.

OPLOSMIDDELEN (Over het potentiaalverschil hetwelk ontstaat aan het scheidingsvlak van twee verschillende, niet-mengbare), waarin zich eenzelfde opgeloste elektrolyt verdeeld heeft. 485.

OPLOSSING (Dissociatie in en kristallisatie uit vaste). 698.

OPPERVLAKKEN (De bollen van MONGE behoorende bij bundels en scharen van quadratische). 618.

OSS (S. L. VAN). Vijf rotaties in R_4 in evenwicht. 424.

OUDEMANS (C. A. J. A.). Aanbieding eener verhandeling van den Heer C. J. KONING: „Bijdrage tot de kennis van het leven der humicole fungi en van de scheikundige processen welke bij de humificatie plaats hebben". 412. Verslag hierover. 416.

PARALDEHYD (Phasenevenwichten in het stelsel Acetaldehyd +) met en zonder moleculaire transformatie. 280.

PARALLELOTOPEN (Betrekkingen tusschen diagonalen van). 683.

PEIL (Het Amsterdamsche). 12.

PEKELHARING (C. A.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer K. F. WENCKEBACH: „Over den duur der compenseerende pauze na prikkeling van de voorkamer van het zoogdierhart." 426.

PERIODICITÄT (Die) morphologischer Erscheinungen bei den Pflanzen. 109. Verslag hierover. 112.

PERIODICITEIT (Over de) met het jaargetijde in de gangen van het hoofduurwerk der Sterrenwacht te Leiden, Hohwü No. 17. (I). 19. (II). 187.

PHASEN (Eene ruimtevoorstelling van de gebieden der) en hunner komplexen in stelsels van twee komponenten, waarin deze beide uitsluitend als vaste phasen optreden. 276.

PHASENEVENWICHTEN in het stelsel Acetaldehyd + Paraldehyd, met en zonder moleculaire transformatie. 280.

PHASENLEER (Het galvanisch element en de). 115.

o-PHENYLPHTAALIMIDE (Het) van M. KUHARA en M. FUKUI. 210.

PHOSPHORUS (De inwerking van) op Hydrazine. 779.

Physiologie. Mededeeling van den Heer J. W. LANGELAAN: „Het entropieprincipe in de physiologie" (3e mededeeling). 56.

— Aanbieding eener verhandeling van den Heer P. H. EYKMAN: „Das neue grafische System nebst einigen mathematischen Bemerkungen für die Kraniologie". 110.

— Mededeeling van den Heer J. BOEKE: „Over den bouw der lichtcellen, de neurofibrillen der gangliëncellen en de innervatie der dwarsgestreepte spieren bij Amphioxus lanceolatus". 405.

— Aanbieding door den Heer HAMBURGER eener verhandeling van den Heer J. J. HEKMAN: „Over de onderlinge onafhankelijkheid der invloeden, die zenuwen uitoefenen op de prikkelbaarheid, de contractiegrootte, de contractiesnelheid en het geleidingsvermogen van de hartspier". 412. Verslag hierover. 418.

— Mededeeling van den Heer K. F. WENCKEBACH: „Over den duur der compenseerende pauze na prikkeling van de voorkamer van het zoogdierhart". 426.

— Mededeeling van den Heer J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: „Een nieuwe prikkelingswet" (4e mededeeling). 472.

Physiologie. Mededeeling van den Heer J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: "Afleiding van de wet van WEBER uit de prikkelingswet". 539.

PLACE (T.). Aanbieding eener mededeeling van den heer J. W. LANGELAAN: "Het entropieprincipe in de physiologie" (3e mededeeling). 56.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. BOEKE: "Over den bouw der lichtcellen, de neurofibrillen der gangliëncellen en de innervatie der dwarsgestreepte spieren bij Amphioxus lanceolatus". 405.

— Verslag over eene verhandeling van den Heer J. J. HEKMAN. 418.

Plantenkunde. Mededeeling van den Heer E. VERSCHAFFELT: "Over het blauwzuur in de uitloopende knoppen bij Prunus". 68.

— Aanbieding door den Heer MOLL eener verhandeling van Mej. T. TAMMES: "Die Periodicität morphologischer Erscheinungen bei den Pflanzen". 109. Verslag hierover. 112.

— Aanbieding door den Heer C. A. J. A. OUDEMANS eener verhandeling van den Heer C. J. KONING: "Bijdrage tot de kennis van het leven der humicole fungi en van de scheikundige processen, welke bij de humificatie plaats hebben". 412. Verslag hierover. 416.

— Circulaire van het Congrès international de Botanique van 12—18 Juni 1905 te Weenen te houden. 594.

— Aanbieding door den Heer MOLL van de dissertatie van den HeerJ. C. SCHOUTE: "Die Stelär-Theorie". 613.

Plantenphysiologie. Mededeeling van den Heer TH. WEEVERS: "Onderzoekingen over Glukosiden in verband met de stofwisseling der plant." 342.

PLOOIPUNTEN (Over) en bijbehoorende plooien in de nabijheid der randlijnen van het ψ-vlak van VAN DER WAALS. 511. 515.

POLARISATIEVLAK (Berekening van $\frac{e}{m}$ uit de magnetische draaiing van het) voor stoffen zonder absorptieband in het zichtbare spectrum. 499.

— (Metingen over de magnetische draaiing van het) in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk. 250.

— (Waarnemingen over de magnetische draaiing van het) in een absorptieband. 6.

POTENTIAALVERSCHIL (Over het), hetwelk ontstaat aan het scheidingsvlak van twee verschillende, niet mengbare oplosmiddelen, waarin zich een zelfde opgeloste electrolyt verdeeld heeft. 485.

POTTER VAN LOON (J.). Benzidine-omzetting. 423.

PRIKKELBAARHEID (Over de onderlinge onafhankelijkheid der invloeden, die zenuwen uitoefenen op de), de contractiegrootte, de contractiesnelheid en het geleidingsvermogen van de hartspier. 412. Verslag hierover. 418.

PRIKKELING (Over den duur der compenseerende pauze na) van de voorkamer van het zoogdierhart. 426.

PRIKKELINGSWET (Een nieuwe) (1e mededeeling). 472.

— (Afleiding van de wet van WEBER uit de). 539.

PRUNUS (Over het blauwzuur in de uitloopende knoppen bij). 68.

Psychologie (Experimenteele). Aanbieding door den Heer WINKLER eener dissertatie van den Heer N. J. A. FRANCKEN: „Over eenige veranderingen die het waarnemen der leerlingen ondergaat tijdens hun verblijf aan de scholen voor middelbaar, voorbereidend hooger en voortgezet lager onderwijs". 164.

RANDLIJNEN (Over plooipunten en bijbehoorende plooien in de nabijheid der) van het ψ-vlak van VAN DER WAALS. 511. 515.

RATHS (Bericht van den Heer) te Bonn, dat hij er in geslaagd is een tot nu toe voor onoplosbaar gehouden probleem op te lossen. 272.

REDUCTIE van waarnemingsvergelijkingen, die meer dan één gemeten grootheid bevatten. 14.

REINDERS (W.). Het galvanisch element en de phasenleer. 115.

RÖNTGENSTRALEN (De buiging der) (2de mededeeling). 350.

ROTATIES (Vijf) in R_4 in evenwicht. 424.

RUIMTEKROMME (Over stralencomplexen, welke met een rationale) samenhangen. 762.

RUIMTESTELSELS (Over het verband tusschen de standvlakken van twee door één punt gaande ruimten Rn en incidente). 52.

RUIMTEVOORSTELLING (Eene) van de gebieden der phasen en hunner komplexen in stelsels van twee komponenten, waarin deze beide uitsluitend als vaste phasen optreden. 276.

SALOMONSON (J. K. A. WERTHEIM). Zie WERTHEIM SALOMONSON (J. K. A.).

SANDE BAKHUYZEN (E. F. VAN DE). Over de periodiciteit met het jaargetijde in de gangen van het hoofduurwerk der Sterrenwacht te Leiden, Hohwü no. 17. (I). 19. (II). 187.

— Voorloopig onderzoek omtrent den gang van het hoofduurwerk der Sterrenwacht te Leiden Hohwü no. 17 sedert zijne plaatsing in de nis van den grooten pijler. 357.

SANDE BAKHUYZEN (H. G. VAN DE). Goedkeuring van zijne benoeming tot Voorzitter. 2. 756.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. WEEDER: „Over interpolatie gegrond op eene gestelde minimumvoorwaarde." 434.

SCHEIDINGSVLAK (Over het potentiaalverschil hetwelk ontstaat aan het) van twee verschillende, niet-mengbare oplosmiddelen, waarin zich een zelfde opgeloste elektrolyt verdeeld heeft. 485.

Scheikunde. Mededeeling van den Heer H. M. KNIPSCHEER: „Intramoleculaire atoomverschuiving bij Azoxybenzolen." 50.

— Mededeeling van den Heer W. REINDERS: „Het galvanisch element en de phasenleer." 115.

— Mededeeling van de Heeren C. A. LOBRY DE BRUYN en W. ALBERDA VAN EKENSTEIN: „Formaldehyd (methyleen)- derivaten van suikers en glucosiden." 152.

— Mededeeling van de Heeren C. A. LOBRY DE BRUYN en J. W. DITO: „De kookpuntskromme voor het systeem: hydrazine + water." 155.

— Mededeeling van den Heer J. J. BLANKSMA: „De intramoleculaire verschuiving bij halogeenacetaniliden en hare snelheid." (I). 159. (II). 378.

— Mededeeling van de Heeren S. HOOGEWERFF en W. A VAN DORP: „Het α-Phenylphtaalimide van M. KUHARA en M. FUKUI." 210.

Scheikunde. Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM: „Eene ruimtevoorstelling van de gebieden der phasen en hunner komplexen in stelsels van twee komponenten, waarin deze beide uitsluitend als vaste phasen optreden." 276.

— Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM: „Phasenevenwichten in het stelsel: Acetaldehyd + Paraldehyd, met en zonder moleculaire transformatie." 280.

— Mededeeling van de Heeren L. ARONSTEIN en A. S. VAN NIEROP: „Over de inwerking van zwavel op Toluol en Xylol." 298.

— Mededeeling van den Heer J. M. VAN BEMMELEN, ook namens de Heeren P. A. MEERBURG en U. HUBER NOODT: „De werking van water op het Antimoniumchlorunr." 374.

— Aanbieding door den Heer MULDER van eene verhandeling: „Electrolyse van eenige zilverzouten en over de reactie van waterstofsuperoxyde met zilveroxyde, zilverbioxyde enz." 412.

— Mededeeling van den Heer BAKHUIS ROOZEBOOM: „Tinamalgamen." 420.

— Mededeeling van den Heer J. POTTER VAN LOON: „Benzidine-omzetting." 423.

— Mededeeling van den Heer J. J. VAN LAAR: „Over het verloop der smeltlijnen van vaste legeeringen of amalgamen." 478.

— Mededeeling van den Heer J. J. VAN LAAR: „Over het potentiaal-verschil, hetwelk ontstaat aan het scheidingsvlak van twee verschillende, niet-mengbare oplosmiddelen, waarin zich een zelfde opgeloste elektrolyt verdeeld heeft". 485.

— Mededeeling van de Heeren A. SMITS en L. K. WOLFF: „Over de omzettingssnelheid van kooloxyde". 493.

— Mededeeling van den Heer A. P. N. FRANCHIMONT: „Over de zoogenaamde verbindingen van sulfoncarboonzure zouten met neutrale zwavelzure esters". 555.

— Mededeeling van den Heer J. J. VAN LAAR: „Over het electromotorisch gedrag van amalgamen en legeeringen". 558.

— Mededeeling van den Heer J. J. VAN LAAR: „De smeltlijn van Tinamalgamen". 576.

— Mededeeling van de Heeren ERNST COHEN en C. A. LOBRY DE BRUYN: „Het geleidingsvermogen van Hydrazine en van daarin opgeloste stoffen". 621.

— Mededeeling van den Heer A. H. J. BELZER: „De snelheid der omzetting van tribroomphenolbroom in tetrabroomphenol". 627.

— Mededeeling van de Heeren ERNST COHEN en TH. STRENGERS: „Over het atoomgewicht van het antimonium". 632.

— Aanvraag van den Minister van Binnenlandsche Zaken of er Nederlandsche geleerden zijn bereid zich te laten afvaardigen naar het Congres van toegepaste Scheikunde te Berlijn. 678.

— Mededeeling van den Heer TH. H. BEHRENS: „Over het gedrag van eenige organische zuren tegenover metalen der Cirium- en Yttriumgroep". 681.

— Mededeeling van de Heeren C. A. LOBRY DE BRUYN en C. L. JUNGIUS: „Dissociatie in en kristallisatie uit vaste oplossing". 698.

— Mededeeling van den Heer E. H. BÜCHNER: „Over de omzetting van Diphenyljodoniumjodide en- chloride en hare snelheid". 700.

— Mededeeling van den Heer J. J. BLANKSMA: „Nitratie van symmetrisch Dinitroanisol". 705.

Scheikunde. Mededeeling van de Heeren J. W. COMMELIN en ERNST COHEN: „De elektromotorische kracht der DANIELL-cellen". 771.

— Mededeeling van den Heer J. W. DITO: „De inwerking van Phosphorus op Hydrazine". 779.

SCHOUTE (J. C.). Bericht van den Minister van Binnenlandsche Zaken, dat aan den Heer (—) ook een rijkstoelage is verstrekt ter voortzetting zijner studiën aan het botanisch station te Buitenzorg. 272.

— Die Stelär-Theorie. 613.

SCHOUTE (P. H.). Over het verband tusschen de standvlakken van twee door één punt gaande ruimten R_n en incidente ruimtestelsels. 52.

— Aanbieding eener verhandeling van den Heer W. A. VERSLUYS: „Focales de courbes planes et gauches". 269. Verslag hierover. 373.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer S. L. VAN OSS: „Vijf rotaties in R_4 in evenwicht." 424.

— Betrekkingen tusschen diagonalen van parallelotopen. 683.

SCHROEDER VAN DER KOLK (J. L. C.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer A. H. SIRKS: „Over de voordeelen der metaaletsing door middel van den electrischen stroom". 217.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer E. H. M. BEEKMAN MZ.: „ Over 't gedrag van Distheen en Sillimaniet op hooge temperaturen". 295.

— Jaarverslag der Geologische Commissie over 1902. 594.

— De sympathieën en antipathieën der elementen in de stollingsgesteenten. 596.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer G. B. HOGENRAAD: „Over een „Eisenrose" van den St. Gotthard. 707.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer P. TESCH: „Over den brekingsindex van gesteenteglazen". 710.

SECCHI (ANGE) (Circulaire van het Comité romain pour fêter le 25me anniversaire. de). 514.

SEISMOLOGISCH onderzoek (Circulaire van de Royal Society te Londen over de wenschelijkheid van deelneming aan een Internationale seismologische Associatie en de oprichting van een Centraal Bureau voor). 272.

SIERTSEMA (L. H.). Metingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in vloeibaar gemaakte gassen bij atmosferischen druk. II. Metingen met chloormethyl. 250.

— Berekening van $\frac{e}{m}$ uit de magnetische draaiing van het polarisatievlak, voor stoffen zonder absorptieband in het zichtbare spectrum. 499.

SILLIMANIET (Over 't gedrag van Distheen en) op hooge temperaturen. 295.

SIRKS (A. H.). Over de voordeelen der metaaletsing door middel van den electrischen stroom. 217.

— Eenige verschijnselen, die met den loop der stroomlijnen in electrolyten in verband staan. 543.

SMELTLIJN (De) van Tinamalgamen. 576.

SMELTLIJNEN (Over het verloop der) van vaste legeeringen of amalgamen. 478.

SMITS (A.) en L. K. WOLFF. Over de omzettingssnelheid van kooloxyde. 493.
SPECTRAALLIJNEN (Over maxima en minima van lichtsterkte, die binnen de verbreedingen van) somtijds zichtbaar zijn. 767.
SPIEREN bij Amphioxus lanceolatus (Over den bouw der lichtcellen, de neurofibrillen der gangliëncellen en de innervatie der dwarsgestreepte). 405.
SPONZEN (Over den vorm van sommige kiezel-spicula bij). 167.
STANDVLAKKEN (Over het verband tusschen de) van twee door één punt gaande ruimten R_n en incidente ruimtestelsels. 52.
STATISTISCHE electro-mechanica. (I). 79. (II). 243.
STELÄR- THEORIE (Die). 613.
STELSEL (Over de voorwaarden voor het bestaan eener minimum kritische temperatuur bij een ternair-). 285.
STELSELS (Over de afbeelding van de beweging van veranderlijke). 466.
— (Ternaire). (IV). 88. (V). 224.
Sterrenkunde. Mededeeling van den Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN: "Over de periodiciteit met het jaargetijde in de gangen van het hoofduurwerk der Sterrenwacht te Leiden, Hohwü no. 17." (I). 19. (II). 187.
— Mededeeling van den Heer E. F. VAN DE SANDE BAKHUYZEN: "Voorloopig onderzoek omtrent den gang van het hoofduurwerk der Sterrenwacht te Leiden Hohwü No. 17 sedert zijne plaatsing in de nis van den grooten pijler." 357.
— Mededeeling van den Heer J. WEEDER: "Over interpolatie gegrond op eene gestelde minimumvoorwaarde." 434.
STIKSTOF (Permanent bad van vloeibare) onder gewonen en onder verlaagden druk. 670.
STOFFEN (Het geleidingsvermogen van Hydrazine en van daarin opgeloste). 621.
STOFWISSELING der plant (Onderzoekingen over glukosiden in verband met de). 342.
STOKVIS (B. J.). Goedkeuring van zijne benoeming tot Onder-Voorzitter. 2.
— Bericht van overlijden. 370.
— Aanbieding van het portret van wijlen den Heer (—). 415.
STOLLINGSGESTEENTEN (De sympathieën en antipathieën der elementen in de). 596.
STRALENCOMPLEXEN (Over), welke met een rationale ruimtekromme samenhangen. 762.
STRENGERS (TH.) en ERNST COHEN. Over het atoomgewicht van het Antimonium. 632.
STROOMLIJNEN (Eenige verschijnselen, die met den loop der) in electrolyten in verband staan. 543.
STROOMSTERKTE en toonhoogte bij een fluitenden lichtboog. 381.
STUDNICKA (F. J.). Bericht van overlijden. 756.
SUIKERS en glucosiden (Formaldehyd (methyleen)-derivaten van). 152.
SYMPATHIEËN (De) en antipathieën der elementen in de stollingsgesteenten. 596.
TAMMES (T.). Aanbieding eener verhandeling: "Die Periodicität morphologischer Erscheinungen bei den Pflanzen". 109. Verslag hierover. 112.
TEMPERATUREN (Over 't gedrag van Distheen en Sillimaniet op hooge). 295.
— (Inrichting van een BURCKHARDT-WEISS vacuumpomp ten dienste van circulaties voor lage). 670.
TEMPERATUUR (Over de voorwaarden voor het bestaan eener minimum kritische) bij een ternair stelsel. 285.

TEMPERATUUR (Het verkrijgen van baden van zeer gelijkmatige en standvastige lage) in den Cryostaat. 502. 667.

TERNAIR STELSEL (Over de voorwaarden voor het bestaan eener minimum kritische temperatuur bij een). 285.

TERNAIRE stelsels. (IV). 88. (V). 224.

TESCH (P.). Over den brekingsindex van gesteenteglazen. 710.

TETRABROOMPHENOL (De snelheid der omzetting van tribroomphenolbroom in). 627.

TINAMALGAMEN. 420.

— (De smeltlijn van). 576.

TOESTANDSVERGELIJKING (De) en het ψ-vlak in de onmiddellijke nabijheid van den kritischen toestand voor binaire mengsels met eene kleine hoeveelheid van een der bestanddeelen. 255. 328. 663.

— (De veranderlijkheid met de dichtheid van de grootheid b uit de). 641.

TOLUOL en Xylol (Over de inwerking van zwavel op). 298.

TOONHOOGTE (Stroomsterkte en) bij een fluitenden lichtboog. 381.

TRANSFORMATIE (Phasenevenwichten in het stelsel Acetaldehyd + Paraldehyd met en zonder moleculaire). 280.

— (Eenige opmerkingen over den gang der moleculaire). 391.

TRIBROOMPHENOLBROOM (De snelheid der omzetting van) in tetrabroomphenol. 627.

VACUUMPOMP (Inrichting van een BURCKHARDT-WEISS) ten dienste van circulaties voor lage temperaturen. 673.

VERBINDINGEN (Over de zoogenaamde) van sulfoncarboonzure zouten met neutrale zwavelzure esters. 555.

VERGADERING (Vaststelling der April-) op 24 April 1903. 754.

VERSCHAFFELT (E). Over het blauwzuur in de uitloopende knoppen bij Prunus 68.

VERSCHAFFELT (J. E.) Bijdrage tot de kennis van het ψ-vlak van VAN DER WAALS. VII. De toestandsvergelijking en het ψ-vlak in de onmiddellijke nabijheid van den kritischen toestand voor binaire mengsels met eene kleine hoeveelheid van een der bestanddeelen. 255. 328. 663.

VERSLUYS (W. A.). Aanbieding eener verhandeling: „Focales de courbes planes et gauches". 269. Verslag hierover. 373.

ψ-VLAK van VAN DER WAALS (Bijdrage tot de kennis van het). VII. De toestandsvergelijking en het ψ-vlak in de onmiddellijke nabijheid van den kritischen toestand voor binaire mengsels met eene kleine hoeveelheid van een der bestanddeelen. 255. 328. 663.

— (Over plooipunten en bijbehoorende plooien in de nabijheid der randlijnen van het). 511. 515.

VLOEISTOFFEN (Kritische verschijnselen bij gedeeltelijk mengbare). 396.

— (Kritische verschijnselen bij gedeeltelijk mengbare) Ethaan en Methylalcohol. 318.

VOLUMENOMETER (Nauwkeurige) en mengtoestel. 747.

VOSMAER (G. C. J.). Over den vorm van sommige kiezel-spicula bij sponzen. 167.

VRIES (HUGO DE). Aanbieding eener mededeeling van den Heer E. VERSCHAFFELT: „Over het blauwzuur in de uitloopende knoppen bij Prunus". 68.

— Verslag over eene verhandeling van Mej. T. TAMMES. 112.

VRIES (JAN DE). De bollen van MONGE behoorende bij bundels en scharen van quadratische oppervlakken. 618.

— Over stralencomplexen, welke met een rationale ruimtekromme samenhangen. 762.

WAALS (VAN DER) (Bijdrage tot de kennis van het ψ-vlak van). VII. De toestandsvergelijking en het ψ-vlak in de onmiddellijke nabijheid van den kritischen toestand voor binaire mengsels met eene kleine hoeveelheid van een der bestanddeelen. 255. 328. 663.

— (Over plooipunten en bijbehoorende plooien in de nabijheid der randlijnen van het ψ-vlak van). 511. 515.

WAALS (J. D. VAN DER). Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. D. VAN DER WAALS JR.: „Statistische electro-mechanica". (I). 79. (II). 243.

— Ternaire stelsels. (IV). 88. (V). 224.

— Over de voorwaarden voor het bestaan eener minimum kritische temperatuur bij een ternair stelsel. 285.

— Eenige opmerkingen over den gang der molekulaire transformatie. 391.

— Kritische verschijnselen bij gedeeltelijk mengbare vloeistoffen. 396.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer H. E. J. G. DU BOIS, over „Negatieve zelf-inductie". 550.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. D. VAN DER WAALS JR.: „De veranderlijkheid met de dichtheid van de grootheid b uit de toestandsvergelijking". 640.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. J. VAN LAAR: Over het verloop der waarden van b bij waterstof, in verband met een recente formule van Prof. VAN DER WAALS. 713.

WAALS JR. (J. D. VAN DER). Statistische electro-mechanica. (I). 79. (II.). 243.

— De veranderlijkheid met de dichtheid van de grootheid b uit de toestandsvergelijking. 640.

WAARDEN van b bij waterstof (Over het verloop der), in verband met een recente formule van Prof. VAN DER WAALS. 713.

WAARNEMINGSVERGELIJKINGEN (Reductie van), die meer dan ééne gemeten grootheid bevatten. 14.

WATER (De kookpuntskromme voor het systeem: Hydrazine +). 155.

— (De werking van) op het Antimoniumchloruur. 374.

Waterstaat. Mededeeling van den Heer VAN DIESEN over: „het Amsterdamsche Peil." 12.

WATERSTAAT, Handel en Nijverheid (Minister van). Bericht dat op de betaling van het subsidie voor de Geologische Commissie orde gesteld is. 2. 678.

— Bericht dat ZEx. niet kan voldoen aan het verzoek der Akademie om de subsidie ten behoeve van de Geologische Commissie van *f* 1000.— tot *f* 2000.— te verhoogen. 272.

WATERSTOF (Over het verloop der waarden van b bij,) in verband met een recente formule van Prof. VAN DER WAALS. 713.

WATERSTOFSUPEROXYDE (Electrolyse van eenige zilver- zouten en over de reactie van met zilveroxyde, zilverbioxyde enz. 412.

WEEDER (J.). Over interpolatie gegrond op eene gestelde minimumvoorwaarde. 434.

WEEVERS (TH.). Onderzoekingen over Glukosiden in verband met de stofwisseling der plant. 342.

WENCKEBACH (K. F.). Over den duur der compenseerende pauze na prikkeling van de voorkamer van het Zoogdierhart. 426.

WENT (F. A. F. C.). Verslag over eene verhandeling van den Heer C. J. KONING. 416.

WERTHEIM SALOMONSON (J. K. A.). Stroomsterkte en toonhoogte bij een fluitenden lichtboog. 381.

— Een nieuwe prikkelingswet (4e mededeeling). 472.

— Afleiding van de wet van WEBER uit de prikkelingswet. 539.

WET van WEBER (Afleiding van de) uit de prikkelingswet. 539.

WIND (C. H.) en H. HAGA. De buiging der Röntgen-stralen (2de mededeeling). 350.

WINKLER (C.). Aanbieding der dissertatie van den Heer N. J. A. FRANCKEN: "Over eenige veranderingen die het waarnemen der leerlingen ondergaat tijdens hun verblijf aan de scholen voor middelbaar, voorbereidend hooger en voortgezet lager onderwijs". 164.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: "Een nieuwe prikkelingswet" (4e mededeeling). 472.

— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: "Afleiding van de wet van WEBER uit de prikkelingswet." 539.

Wiskunde. Mededeeling van den Heer P. H. SCHOUTE: "Over het verband tusschen de standvlakken van twee door één punt gaande ruimten R_n en incidente ruimtestelsels". 52.

— Aanbieding eener verhandeling van den Heer W. A. VERSLUYS: "Focales de courbes planes et gauches". 269. Verslag hierover. 373.

— Mededeeling van den Heer S. L. VAN OSS: "Vijf rotaties in R_4 in evenwicht". 424.

— Mededeeling van den Heer J. CARDINAAL: "Over de afbeelding van de beweging van veranderlijke stelsels". 466.

— Mededeeling van den Heer JAN DE VRIES: "De bollen van MONGE behoorende bij bundels en scharen van quadratische oppervlakken". 618.

— Mededeeling van den Heer P. H. SCHOUTE: "Betrekkingen tusschen diagonalen van parallelotopen". 683.

— Mededeeling van den Heer JAN DE VRIES: "Over stralen-complexen, welke met een rationale ruimtekromme samenhangen". 762.

— Mededeeling van den Heer J. C. KLUYVER: "Eene analytische uitdrukking voor den grootsten gemeenen deeler van twee geheele getallen". 782.

WOLFF (L. K.) en A. SMITS. Over de omzettingssnelheid van kooloxyde. 493.

XYLOL (Over de inwerking van zwavel op Toluol en). 298.

YTTRIUMGROEP (Over het gedrag van eenige organische zuren tegenover metalen der Cirium- en). 681.

ZAAYER (T.). Bericht van overlijden. 448.

— Aanbieding van het portret van wijlen den Heer (—). 678.

ZEE (Over het internationaal onderzoek der). 400.

ZEEMAN (P.). Waarnemingen over de magnetische draaiing van het polarisatievlak in een absorptieband. 6.

ZEEMAN (P.). Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. K. A. WERTHEIM SALOMONSON: "Stroomsterkte en toonhoogte bij een fluitenden lichtboog." 381.
— Hulde van den Voorzitter bij de toewijzing der Nobelprijs aan den Heer (-). 450.
— Aanbieding eener mededeeling van den Heer J. J. HALLO: "De waarde van enkele magneto-optische konstanten." 535.
— benoemd tot lid der Commissie voor de Buys-Ballot medaille. 594.
ZELF-INDUCTIE (Negatieve). 550.
ZENUWEN (Over de onderlinge onafhankelijkheid der invloeden, die) uitoefenen op de prikkelbaarheid, de contractiegrootte, de contractiesnelheid en het geleidingsvermogen van de hartspier. 412. Verslag hierover. 418.
ZILVERZOUTEN (Electrolyse van eenige) en over de reactie van waterstofsuperoxyde met zilveroxyde, zilverbioxyde enz. 412.
ZONLICHT (Eigenaardigheden en veranderingen van de Fraunhofersche lijnen verklaard uit anomale dispersie van het) in de corona. 650.
ZONNEPROTUBERANTIES (Een hypothese over den oorsprong der). 126.
ZOOGDIERHART (Over den duur der compenseerende pauze na prikkeling van de voorkamer van het). 426.
ZOUTEN (Over de zoogenaamde verbindingen van sulfoncarboonzure) met neutrale zwavelzure esters. 555.
ZUREN (Over het gedrag van eenige organische) tegenover metalen der Cirium- en Yttriumgroep. 681.
ZWAVEL (Over de inwerking van) op Toluol en Xylol. 298.
ZWERFBLOKKEN (Cambrische) van Hemelum in 't Zuidwesten van Friesland. 178.
— (Eenige nieuwe onder-cambrische) uit het Nederlandsche diluvium. 686.
— (Een paar nieuwe midden-cambrische) uit het Nederlandsche diluvium. 756.